STRUCTURE

ET

ACTIVITÉ CHIMIQUES

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

DEUXIÈME CONSEIL DE CHIMIE

TENU A BRUXELLES DU 16 AU 24 AVRIL 1925

STRUCTURE

ET

ACTIVITÉ CHIMIQUES

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

Publiés par MM. les Secrétaires du Conseil sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^ie^, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1926

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

STATUTS

ARTICLE PREMIER. — Il a été fondé, à Bruxelles, à l'initiative de M. Ernest SOLVAY et pour une période de trente années, à partir du 1er mai 1912, un *Institut international de Chimie.*

La durée avait été prorogée jusqu'en 1949. Après le décès de M. Ernest Solvay, survenu le 26 mai 1922, Mme Ernest Solvay et ses Enfants ont désiré assurer l'avenir de l'Institut pour un temps plus long que celui qui avait été prévu. Dans ce but une convention a été conclue entre les prénommés et l'Université de Bruxelles; en vertu de cette convention l'avoir actuel de l'Institut est remis à l'Université en même temps que la somme nécessaire pour qu'à l'échéance prévue de 1949 le capital d'un million primitivement consacré par M. Ernest Solvay à l'Institut international de Chimie se trouve reconstitué.

L'Université assumera la gestion de cette somme en se conformant à toutes les dispositions des présents statuts.

ART. 2. — Le but de l'Institut est d'encourager des recherches qui soient de nature à étendre et surtout à approfondir la connaissance des phénomènes naturels à laquelle M. Solvay n'a cessé de s'intéresser.

L'Institut a principalement en vue le progrès de la Chimie, sans exclure cependant les problèmes appartenant à d'autres branches des sciences naturelles, pour autant, bien entendu, que ces problèmes se rattachent à la Chimie.

ART. 3. — L'Institut international de Chimie a son siège à

Bruxelles, au Parc Léopold, où une portion des bâtiments de l'Institut Solvay (Physiologie), lui est réservée.

Si ces bâtiments venaient à être désaffectés, l'Université aurait à mettre à la disposition de l'Institut, notamment pour la tenue des *Conseils de Chimie*, des locaux équivalents.

Art. 4. — L'Institut est régi par une *Commission administrative* comprenant cinq membres, belges de préférence, et par un *Comité scientifique* international comprenant neuf membres ordinaires auxquels peut être ajouté un membre extraordinaire ayant les mêmes droits qu'un membre ordinaire.

Art. 5. — Les cinq membres de la Commission administrative sont :

1° Deux membres appartenant à la famille de M. Ernest Solvay ou désignés par elle;

2° Un membre désigné par S. M. le Roi des Belges;

3° Deux membres désignés par le Conseil d'administration de l'Université libre de Bruxelles.

Art. 6. — Le *Comité scientifique* élit son président. Le renouvellement du Comité se fera par le remplacement de deux membres tous les trois ans; les deux membres seront désignés par le sort.

Toutefois, le mandat de président de Sir William J. Pope n'expirera que le 30 juin 1930, mais à partir du 30 juin 1925 jusqu'au jour où Sir William Pope quittera la présidence, il sera membre extraordinaire du Comité. Quatre membres, à désigner par le sort, sortiront du Comité le 30 juin 1925 et les autres membres le 30 juin 1930.

Art. 7. — Le mandat d'un membre ordinaire qui entrerait dans le Comité à une époque intermédiaire entre celles indiquées à l'article précédent expire le jour où son prédécesseur aurait cessé d'être membre ordinaire.

Cependant si, en vertu de cette disposition, la durée d'un mandat était de moins de deux ans, ce mandat sera prolongé pour dix ans.

Art. 8. — Le mandat du président se continue pendant cinq ans après le jour où il cesse d'être membre ordinaire. A partir de ce

jour jusqu'au moment où il quitte la présidence, il devient membre extraordinaire du Comité.

Art. 9. — Chaque fois que des vacances se produiront dans le Comité, soit par expiration de mandat, soit pour toute autre cause, le Comité désignera deux candidats pour chaque place vacante.

La nomination des nouveaux membres du Comité est faite ensuite par la Commission administrative, qui est tenue de limiter son choix aux candidats désignés par le Comité scientifique.

Un membre sortant du Comité ne peut être réélu immédiatement.

Art. 10. — Le Fondateur a manifesté le désir qu'avant tout l'Institut fasse preuve dans tous ses actes d'une parfaite impartialité; qu'il encourage les recherches entreprises dans un véritable esprit scientifique, et d'autant plus que, à valeur égale, ces recherches auront un caractère plus objectif. Il lui a semblé désirable que cette tendance se reflétât dans la composition du *Comité scientifique*. Par conséquent, s'il y avait des savants qui, sans occuper une haute position officielle, pourraient être considérés en raison de leur talent comme de dignes représentants de la Science, ils ne devront pas être oubliés par ceux qui désigneront les candidats aux places vacantes.

Art. 11. — Le *Comité scientifique* se réunit sur convocation du président, de préférence de manière à ce que les réunions se rattachent à celles des *Conseils de Chimie* dont il est question à l'article 13.

Le Comité devra être convoqué lorsque trois membres en feront la demande.

Les réunions se tiennent à Bruxelles.

Art. 12. — A des époques déterminées par le Comité scientifique, de concert avec la Commission administrative, se réunira à Bruxelles un *Conseil de Chimie* analogue à celui qui a été convoqué par M. Ernest Solvay en avril 1922, dans le but d'examiner d'importants problèmes de Chimie.

Le nombre total de participants aux Conseils de Chimie ne pourra dépasser vingt-cinq.

Le texte des Comptes rendus des travaux des Conseils de Chimie, arrêté par le Président et les Secrétaires du Conseil, sera publié en langue française par les soins de la Commission administrative de l'Institut.

Art. 13. — Le Comité scientifique choisit les sujets dont le *Conseil de Chimie* devra s'occuper; il propose à la Commission administrative les noms des personnalités qui le composeront. Ces savants sont invités par la Commission administrative qui organisera la partie matérielle de la réunion.

Le Président et les Secrétaires du *Conseil de Chimie* sont désignés par le Comité scientifique.

Le Président du *Conseil de Chimie* adresse à quelques-uns de ses membres la demande de préparer les rapports qui serviront de base aux discussions.

Art. 14. — Le revenu annuel de l'Institut sera affecté par les soins de la Commission administrative :

1° En ordre principal à l'organisation des *Conseils de Chimie* mentionnés à l'article 13;

2° A des *Subsides* attribués à des savants belges en vue d'encourager les recherches de Chimie pure et appliquée et la production de travaux originaux;

3° A des *Bourses d'études* à conférer à des jeunes gens belges ayant donné la preuve de leurs aptitudes et de leur désir de se vouer à l'étude de la Chimie;

4° A des *Subsides extraordinaires*, dont le montant et la destination seront fixés par le Comité scientifique et qui seront attribués à des savants belges ou étrangers pour des travaux présentant une importance et un intérêt exceptionnels;

5° Aux frais généraux de l'Institut.

Art. 15. — Les *Subsides* et *Bourses d'études* prévus aux paragraphes 2° et 3° de l'article précédent sont accordés par la Commission administrative qui pourra faire appel, pour se guider dans le choix qu'elle devra faire des titulaires, soit à l'opinion de savants belges, soit à l'avis de ceux des membres du Comité scientifique qu'elle jugera le mieux à même de la renseigner sur le mérite des candidats.

Les *Subsides extraordinaires* prévus par le paragraphe 4° seront accordés par la Commission administrative sur la proposition du Comité scientifique, aux indications duquel elle sera tenue de se conformer pour autant que l'état des finances le permette. Une réserve spéciale sera créée à cet effet.

ART. 16. — Les savants auxquels un subside aura été accordé seront tenus d'en faire mention dans la publication des résultats de leurs recherches.

Le titulaire d'une bourse sera tenu de remettre à la Commission administrative un rapport annuel sur ses travaux.

ART. 17. — Les frais généraux comprennent entre autres : les menues dépenses de chauffage, d'entretien des locaux et de garde des objets appartenant à l'Institut; les frais du secrétariat administratif et les frais de bureau du secrétaire du Comité scientifique; les frais d'impression, pour la publication des Comptes rendus et éventuellement pour la publication de recherches qui auraient été favorisées par l'Institut. Ils comprennent encore les dépenses, notamment les frais de voyage et de séjour, occasionnées par les réunions à Bruxelles du Comité scientifique, par celles des Conseils de Chimie et par les conférences que des savants pourront éventuellement être priés de venir faire à Bruxelles

ART. 18. — La Commission administrative prendra les mesures nécessaires pour assurer le fonctionnement de l'Institut au delà de la date précédemment prévue de 1949.

En cas de liquidation, celle-ci devra se terminer dans un délai de trois années au plus par le transfert à l'Université de Bruxelles de tout ce qui se trouverait encore dans la possession de l'Institut, et par la dissolution du Comité scientifique et de la Commission administrative.

Si pendant la période de liquidation il venait à se produire des vacances dans le Comité scientifique ou dans la Commission administrative, il ne serait pas pourvu au remplacement des membres démissionnaires ou décédés.

ART. 19. — Toute modification aux présents Statuts fera l'objet d'une délibération en commun du Comité scientifique et de la Commission administrative.

ART. 20. — Dans le cas où les dispositions de ces Statuts donneraient lieu à des difficultés d'interprétation qu'on ne pourrait résoudre d'une autre manière, la Commission administrative priera S. M. le Roi des Belges d'indiquer la décision à prendre.

Ainsi arrêté le 4 juin 1923 par les Comités ci-dessous.

Le Comité scientifique :

Sir WILLIAM J. POPE, professeur à l'Université de Cambridge, Président;

M. OCTAVE DONY-HÉNAULT, professeur à l'Université libre de Bruxelles, Secrétaire;

M. A. JOB, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, à Paris;

M. JEAN PERRIN, membre de l'Institut, à Paris (6, rue du Val-de-Grâce);

M. E. BRINER, professeur à la Faculté des Sciences, Genève;

M. F. SWARTS, professeur à l'Université de Gand (37, boulevard du Parc);

M. F.-M. JAEGER, professeur à l'Université de Groningue, Hollande (Anorganische des Laboratorium);

M. JACQUES DUCLAUX, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, Paris (34, rue du Bac).

La Commission administrative :

M. P. HÉGER, professeur honoraire à l'Université de Bruxelles, désigné par S. M. le Roi des Belges;

M. ARMAND SOLVAY (224, avenue Louise);

M. G. CHAVANNE, professeur à l'Université libre de Bruxelles (82, rue Berckmans);

M. CH. LEFÉBURE, ingénieur, désigné par la famille de M. Ernest Solvay, remplaçant M. Émile Tassel, professeur à l'Université libre de Bruxelles, décédé (33, rue du Lac).

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

Comité scientifique international :

Sir W. William Pope, Président;
MM. E. Briner, J. Duclaux, F.-M. Jaeger, A. Job, J. Perrin, F. Swarts; O. Dony-Hénault, Secrétaire.

Commission administrative :

MM. P. Héger, A. Solvay, G. Chavanne; Ch. Lefébure, Secrétaire.

DEUXIÈME CONSEIL DE CHIMIE

BRUXELLES : 16-24 AVRIL 1925.

Participants

MM. H.-E. Armstrong F. R. S., Londres; E.-F. Armstrong, F. R. S., Warrington (Angleterre); G. Barger F. R. S. (Écosse); W. Barlow F. R. S., Stanmore (Middl.); A. Berthoud, Neuchâtel (Suisse); J. Bœseken, Delft (Hollande); W.-L. Bragg F. R. S., Manchester (Angleterre); F.-G. Donnan F. R. S., London; Sir W. B. Hardy F. R. S., Cambridge; T.-M. Lowry E. R. S., Cambridge; Ch. Mauguin, Paris; Ch. Moureu, Paris; E.-K. Rideal, Cambridge; H. Staudinger, Zurich; M. Tiffeneau, Paris; H. von Euler, Stockholm.

MM. les Professeurs de l'Université libre de Bruxelles : G. CHAVANNE, J. TIMMERMANS, H. WUYTS, secrétaire-adjoint, E. SAERENS; E. HERZEN, ancien collaborateur d'Ernest Solvay; FLAMACHE, Directeur des Laboratoires Solvay à Bruxelles.

Comité de rédaction du Compte rendu :
MM. CHAVANNE, DONY, SAERENS, TIMMERMANS et WUYTS.

ALLOCUTION DE SIR WILLIAM POPE, *Président.*

MESSIEURS ET CHERS COLLÈGUES,

Le premier Conseil de Chimie Solvay fut tenu à Bruxelles au mois d'avril 1922. A cette réunion, nous fûmes honorés par l'assistance en personne du génial créateur de l'Institut international de Chimie Solvay; ce fut malheureusement la dernière fois que ce Nestor de la science et de l'industrie a pu prendre part aux activités des nombreuses organisations savantes et bienfaisantes qu'il a créées. Quelques semaines plus tard, la nouvelle de la mort de M. Ernest Solvay partout excita une sympathie profonde et un regret universel. Tous ceux à qui il a été donné d'approcher M. Solvay retiendront à jamais un souvenir précieux d'un noble esprit; même vers la fin d'une longue vie, bien remplie de travail industriel et intellectuel, il gardait un intérêt intense pour toutes les ramifications du progrès scientifique, philosophique et humanitaire et un enthousiasme sans bornes pour le bien-être de ses semblables.

On verra dans nos Statuts actuels que M. Solvay avait pris les mesures nécessaires pour assurer l'existence de son Institut international de Chimie jusqu'à 1949 et que, par les soins pieux de M^{me} Ernest Solvay et sa famille, cette fondation jouit dès maintenant d'une durée perpétuelle sous les auspices de l'Université de Bruxelles. Pour trouver des exemples pareils de la dotation prudente et princière d'une nouvelle fondation, appuyée par la sympathie réelle et l'assistance personnelle des donateurs, il faut remonter au XV^{e} siècle : à l'époque où la famille de Médicis faisait de Florence la ville la plus savante du monde entier, non par la

force seule de l'argent, mais par la collaboration active du génie de ses membres.

Peu de temps après le décès de M. Solvay, l'Institut fut plongé encore en deuil par la mort prématurée de M. Émile Tassel, le Secrétaire dévoué de la Commission administrative; aux soins infatigables et au tact exquis de ce digne lieutenant de M. Solvay, sont redevables dans une large mesure l'établissement solide de notre organisation scientifique et administrative et la belle réussite de notre premier Conseil. Tous ceux qui furent admis à l'amitié précieuse de M. Tassel retiendront le souvenir d'un homme de bien et d'un homme de sens raffiné.

Avant de passer à l'ordre du jour, je dois vous rappeler que le procès-verbal du Conseil de 1922 vient de paraître après un délai ennuyeux; une explication des causes de ce retard serait sans utilité en ce moment, mais je puis vous assurer qu'elles ne sont en rien le résultat d'un manque de diligence de la part de nos Secrétaires, MM. Dony et Wuyts, qui ont bien voulu se charger de la rédaction, ont fait des efforts inouis pour hâter la parution du procès-verbal, et c'est à la suite de leur dévouement que nous avons vu paraître le volume Évidemment, il faut à tout prix éviter un pareil retard de la publication du procès-verbal du Conseil qui s'ouvre aujourd'hui Les précautions nécessaires ont été prises, mais parmi ces précautions il y en a une qui demande la collaboration active de chaque membre du Conseil; c'est qu'avant de nous séparer à la fin de nos séances, nous devrions nous assurer que le texte définitif de tous les rapports et de toutes les discussions se trouve aux mains de nos Secrétaires. Pourvu que l'on puisse passer les bons à tirer des rapports avant la terminaison de notre réunion, et pouvu que MM. les Conseillers veuillent bien s'occuper de la rédaction prompte de leurs contributions à la discussion, la Commission rédactrice n'aura pas à redouter une reprise du retard nuisible que nous avons déjà subi à notre conférence de début.

Je puis vous donner en tout cas l'assurance que les Commissions de l'Institut ont obtenu de l'éditeur des Comptes rendus de la Conférence des garanties de célérité dans l'impression qui n'avaient pas été assurées jusqu'à aujourd'hui.

Tous les rapports dont il s'agit à ce Conseil ont été distribués

à l'avance, soit en français, soit en anglais; ils semblent se présenter naturellement dans l'ordre suivant :

Étalement des fluides.
Structure cristalline et rayons X.
Structure des matières colloïdales à l'état solide.
Le mécanisme de la transformation chimique.
La lumière et les réactions chimiques.
La catalyse et les réactions enzymiques.

Puisque l'étude de ces rapports a été facilitée par leur distribution antérieure, il suffira peut-être de prier MM. les Rapporteurs de nous présenter, chacun à son tour, un résumé bref des points essentiels qu'ils désirent accentuer. Et puis la discussion générale s'entamera, chacun ayant toute liberté de commenter, soit le rapport, soit les commentaires et d'évoquer les vues de ses collègues; une fois la discussion terminée, on passera au rapport suivant. Voici le projet provisoire de l'ordre du jour que j'ai l'honneur de vous soumettre; si vous voulez bien me permettre de m'en expliquer brièvement avec nos collègues anglais, je vous prierai ensuite de m'honorer de vos critiques. Il est de toute importance que l'on puisse profiter de l'assistance de tant de conférenciers expérmentés pour bien régler l'ordre du jour.

Je suis autorisé de vous annoncer que chaque rapporteur aura droit à 50 tirages à part de son rapport.

Je termine, comme j'aurais pu commencer, en vous souhaitant la bienvenue au nom du Comité scientifique et en vous exprimant nos vœux sincères pour que ce Congrès puisse atteindre le but indiqué par M. Solvay lui-même, « celui d'encourager des recherches qui soient de nature à approfondir la connaissance des phénomènes naturels ». C'est la tâche que M. Solvay imposa au Comité scientifique, tâche que nous acceptâmes comme la dernière charge sacrée de l'immortel fondateur de l'Institut international de Chimie Solvay.

DEUXIÈME CONSEIL DE CHIMIE

QUESTIONS D'ACTUALITÉ

DE L'ÉTALEMENT DES FLUIDES SUR L'EAU
ET SUR LES SOLIDES
ET DE L'ÉPAISSEUR D'UNE PELLICULE PRIMAIRE

Par Sir W. B. HARDY

1. Lorsqu'on verse une substance volatile, telle que le benzène, sur de l'eau propre, en couche de l'ordre de 1^{mm} d'épaisseur, cette couche n'est pas stable. Elle se déchire en différents endroits et, par une suite de transformations intéressantes, s'éparpille finalement en un certain nombre de globules entourés d'une surface complexe de benzène et d'eau.

On qualifie cette surface de complexe parce que ses propriétés physiques ne sont ni celles d'une surface de benzène, ni celles d'une surface d'eau Elle est recouverte d'une pellicule de benzène d'épaisseur inappréciable que j'appellerai pellicule primaire.

Si l'air a accès au-dessus de la surface, les globules de benzène s'agitent à la surface d'une façon remarquable, les petits se dirigeant vers les grands et fusionnant quelquefois avec ceux-ci. Pour que cette fusion finisse par se faire, deux globules doivent s'approcher avec une énergie cinétique suffisante pour combattre l'effet de répulsion qui se produit évidemment quand la distance qui sépare les bords des globules est de l'ordre de 1^{mm}.

Interceptons maintenant l'accès de l'air.

Les mouvements diminuent à mesure que la tension des vapeurs

de benzène grandit et cessent finalement quand il y a saturation. A ce moment, les globules se rapprochent lentement et fusionnent; en fin de compte, on a un globule unique dont la surface est en équilibre avec une surface complexe. On peut se rendre compte immédiatement de la nature de cet équilibre en donnant accès à l'air, ce qui permet aux vapeurs de benzène de s'échapper. Du benzène s'évapore de la surface complexe et le globule se répand immédiatement en une couche mince qui montre l'instabilité caractéristique dont nous avons parlé plus haut.

On n'a pas encore de théorie claire qui rende compte de ces mouvements, et je ne me propose pas de m'étendre à ce sujet. Il suffira de rappeler les deux explications différentes de l'expansion des globules, par exemple, quand il y a accès d'air.

On peut admettre que l'équilibre entre le globule et la surface complexe provient d'une poussée qui se manifeste au bord du premier et qui est due à la tendance qu'ont à la fois le globule et la surface complexe de s'étaler; ou d'une tension (qui est une traction), due à leur tendance à se contracter.

Cette dernière explication s'accorde avec la théorie classique de la tension superficielle et, à mon avis, la théorie classique est juste. Je crois que l'on est en train de terminer, à l'appui de cette thèse, des expériences délicates et concluantes, mais cette question nécessiterait une communication à elle toute seule et je ne peux que la mentionner ici en passant.

2. Les phénomènes d'expansion d'un fluide sur une surface propre d'un solide sont à peu près identiques à ceux que l'on observe sur l'eau.

Si le liquide se compose d'une substance chimique simple, une couche d'épaisseur appréciable est instable et se brise en globules. Les détails de ce phénomène sont précisément ceux que l'on a vus pour l'eau. L'équilibre final, en présence de vapeurs saturées, est le même, c'est-à-dire que l'on a un globule unique en équilibre avec une surface complexe, recouverte d'une pellicule primaire.

Dans les deux cas, on n'atteint pas cet état d'équilibre net, si l'on a plus d'un composant à la surface de contact : si, par exemple, le benzène est impur; mais l'effet des impuretés se fait plus sentir quand la surface est solide. Car, alors, la moindre

impureté engendrera la possibilité d'innombrables arrangements locaux, ainsi que l'a montré Gibbs, et des états d'équilibre nets ne sont pas atteints.

3. Quoique les ressemblances ressortent clairement, il existe certaines différences fondamentales si le fluide se répand sur de l'eau ou s'il se répand sur un solide propre, tel que le verre ou l'acier. Avant d'en parler, il est nécessaire d'établir une distinction nette entre deux genres d'expansion.

Une goutte de tétrachlorure de carbone ou de sulfure de carbone, déposée sur de l'eau propre, ne s'étend pas en couche : cependant, on ne peut pas dire qu'elle ne se répand pas du tout. Le globule du fluide reste, intact en apparence, à la surface de l'eau; cependant, il s'en propage une pellicule primaire d'épaisseur inappréciable qui forme une surface complexe. Il est à peu près certain que cette pellicule se forme grâce à la phase gazeuse parce que des fluides tels que les paraffines supérieures, sans tension de vapeur appréciable, ne se répandent pas à la surface de l'eau, même de cette façon; il existe, en conséquence, deux manières de propagation :

1° Il se forme une pellicule primaire, le globule restant tel quel, sans s'aplatir;

2° Le globule lui-même s'étend en s'aplatissant et se répand à la surface.

Il convient de désigner ces deux modes d'étalement par les mots : primaire et secondaire.

4. En ce qui concerne maintenant les phénomènes qui se passent sur des surfaces solides, nous constatons, en premier lieu, du moins dans les limites de mes travaux, que la propagation secondaire ne se présente jamais si la substance est rigoureusement pure, et cela va sans dire, si la surface solide est propre. C'est pourquoi une goutte d'une substance chimiquement pure quelconque se comporte, sur une telle surface, presque comme une goutte de mercure. D'autre part, il se produit un étalement primaire, mais seulement par l'intermédiaire de la phase gazeuse.

Si nous prenons, par exemple, une série chimique telle que celle des paraffines normales, acides normaux ou alcools normaux, les

homologues inférieurs, à petit poids moléculaire, forment des pellicules primaires, c'est-à-dire qu'une goutte placée en un endroit quelconque d'une plaque, mettons de 10^{cm} de surface, ne subit pas de variation appréciable à nos sens; mais au bout d'un temps plus ou moins long, la surface entière de la plaque s'est recouverte d'une pellicule d'épaisseur inappréciable qui réduit les frottements le plus possible.

Si nous nous élevons dans la série des homologues, à mesure que le poids moléculaire augmente et que la tension de vapeur s'abaisse, la vitesse de la propagation diminue et finit par devenir inappréciable.

5. La pellicule primaire, formée ainsi, se répand très vigoureusement. Si l'on place une lamelle propre sur une plaque propre, les surfaces s'accolent et il faut un effort considérable pour les séparer. Mais si l'on dépose sur la plaque, à quelques centimètres de distance, une goutte de fluide ayant une tension de vapeur, la pellicule primaire, formée par condensation de la vapeur, se glissera entre les surfaces accolées et les libérera. Il est très intéressant de constater que des fluides sans tension de vapeur sont incapables de pénétrer entre les surfaces accolées, même si l'on place une goutte de n'importe lequel de ces fluides au contact des bords.

Par exemple, une lamelle d'acier s'était accolée à une plaque d'acier et ni l'acide oléique, ni l'acide linoléique, ni la paraffine médicinale, ni le tétracosane, ni l'alcool cétylique, versés autour de la surface de contact, n'avaient pu, après une période de plusieurs heures, libérer les surfaces accolées; tandis que les vapeurs d'alcool méthylique ou octylique ou un lubrifiant semblable avec une tension de vapeur convenable, libéraient les surfaces en quelques minutes. Cela explique pourquoi un ajusteur, quand il veut libérer des métaux accolés, emploie de l'huile de pétrole ordinaire au lieu d'une bonne huile lubrifiante, parce que la première contient, en abondance, des substances à haute tension de vapeur.

6. Comme je l'ai dit auparavant, un second composant à la surface de contact provoque l'étalement sur un solide, et une trace suffit pour obtenir ce résultat.

L'exemple le plus frappant nous est donné par l'acide acétique sur du verre. Une goutte d'acide acétique anhydre reste en forme de globule sur une plaque de verre propre, à condition que l'air soit tout à fait sec. Si l'on enlève un instant ce qui protège l'endroit, de façon à admettre de l'air humide, la goutte d'acide se répand immédiatement sur toute la surface.

7. Il faudrait entreprendre un travail systématique concernant tout ce sujet de l'étalement sur les solides.

Les observations mentionnées plus haut ont été faites au cours de travaux qui ont duré plusieurs années, et exécutés avec une grande variété de solides et de fluides, mais les observations n'ont été faites qu'accessoirement au cours de recherches entreprises pour étudier des problèmes tout différents.

8. On peut dire presque avec certitude que, suivant l'opinion la plus répandue, une pellicule primaire est monomoléculaire. Les études sur le frottement mettent en doute cette hypothèse. Il est probable qu'une pellicule primaire complète, c'est-à-dire une pellicule primaire en équilibre avec de la vapeur saturée, ne se compose que très rarement d'une seule couche de molécules. Considérons un instant le problème au point de vue théorique et prenons une surface plane du fluide pris en masse qui soit en équilibre avec une surface complexe plane recouverte d'une pellicule primaire du fluide. La seule condition à laquelle doit satisfaire la surface complexe est que la pellicule primaire reçoive, en moyenne, par unité de temps, autant de molécules de vapeur saturée qu'elle en perd Est-il probable qu'une couche monomoléculaire seule puisse remplir cette condition? A mon avis, il est plus vraisemblable qu'elle ne le fait que très rarement.

9. Quand on mesure le frottement d'une lamelle qui se trouve sur une large nappe de lubrifiant et que l'on établit la variation du coefficient de frottement μ (frottement divisé par la charge) en fonction de la pression entre les deux surfaces portantes, on obtient la courbe A B C D E.

Dans la partie horizontale BCDE, la pression a réduit la pelli-

cule de lubrifiant à une certaine pellicule fondamentale de grande stabilité mécanique.

Dans la région AB, la lamelle ne s'est pas enfoncée jusqu'à cette pellicule fondamentale, mais flotte sur un tampon (coussinet) de lubrifiant dont l'épaisseur est fonction du poids. Quand la lamelle est placée dans le lubrifiant, il lui faut quelque temps pour tomber à travers le fluide jusqu'à ce qu'elle atteigne le point où la pression de la couche de lubrifiant entre les deux surfaces suffît pour supporter la charge.

La vitesse de chute d'un glisseur à surface plane à travers un fluide visqueux est donnée par l'équation de G. I. Taylor

$$T = \frac{3}{4}\frac{\pi\eta a^4}{mg}\left(\frac{1}{h_2^2} - \frac{1}{h_1^2}\right),$$

T est le temps de chute de la hauteur h_1 à la hauteur h_2;
η la viscosité du fluide;
a le rayon de la surface du glisseur et m son poids.

Si nous appliquons cette équation à un glisseur portant trois pieds dont chacun a un diamètre de 3^{mm} et supporte une charge de 100^g et si nous employons l'eau comme lubrifiant, au bout de 3,3 heures, l'épaisseur de la couche entre les surfaces serait réduite à 10^{-7} cm, c'est-à-dire à une distance moléculaire. Il y aurait donc un retard ou période latente qui se produit après que l'on a placé le glisseur sur la plaque et pendant lequel il s'enfonce dans le lubrifiant et le frottement grandirait à mesure que la couche de lubrifiant diminue. C'est, en effet, ce qui se passe ainsi que le montre le tableau suivant :

Huile de Bayonne.

	Traction en grammes.	μ.	
1 seconde	0,00	0,00	
5 secondes	0,400	0,02	(approx.)
1 minute	2,86	0,11	
5 minutes	4,08	0,20	
10 »	5,22	0,256	
15 »	5,75	0,282	
30 »	5,94	0,291	
45 »	6,04	0,296	
60 »	6,20	0,304	
90 »	6,47	0,317	
120 »	6,59	0,323	
150 »	6,69	0,328	
180 »	6,75	0,331	
210 »	6,83	0,335	
240 »	6,83	0,335	
270 »	6,85	0,336	
8 heures	6,90	0,338	

Alcool octylique

	Traction en grammes	μ	
1 seconde	0,00	0,00	
3 secondes	2,65	0,13	(approx.)
10 »	4,30	0,21	(approx.)
1 minute	7,14	0,35	(approx.)
5 minutes	7,75	0,38	
10 »	8,51	0,417	
15 »	8,96	0,439	
25 »	9,22	0,452	
30 »	9,34	0,458	
45 »	9,44	0,463	
60 »	9,57	0,469	
90 »	9,73	0,477	
120 »	9,79	0,480	
150 »	9,83	0,482	
180 »	9,89	0,484	
240 »	9,91	0,485	
6 heures	9,91	0,485	

Si le glisseur flotte dans le lubrifiant et si l'on diminue la charge il s'élèvera et il devrait se produire une période latente de diminution du frottement. Le tableau suivant nous donne un exemple du retard si l'on augmente ou diminue les charges.

Acier. — Glisseur à face plane lubrifié avec un grand excès de liquide. — Mesure de la période latente pour une augmentation de poids du glisseur.

	Début.		Après addition.	
Poids initial.	Valeur constante.	Poids ajouté.	Valeur constante.	Période latente.
g		g		m
120,4	0,2523	50	0,2441	12
420,4	0,2105	50	0,2055	1
821,2	0,1871	50	0,1857	1

La pression qui supporte la charge est celle sur laquelle Leslie attirait l'attention en 1801 en l'attribuant à l'attraction du solide pour le fluide.

Le long de BCDE, quand la charge a enfoncé le glisseur jusqu'à la pellicule fondamentale du lubrifiant, on ne retrouve pas les conditions de la région A mentionnée ci-dessus.

Il n'y a pas de coefficient de température de 15° à 100° alors qu'il y en a un le long de AB et le coefficient de frottement est rigoureusement indépendant de la charge. Les conditions sont donc beaucoup plus simples qu'elles ne le sont le long de AB.

L'explication la plus simple de ces relations est qu'avec une charge relativement légère dans la région AB de la courbe, la couche de lubrifiant a l'épaisseur de plusieurs molécules; cette épaisseur varie avec la charge, la variation provoquant une expulsion ou une aspiration de fluide.

Il est possible de lubrifier, non pas avec une grande quantité de lubrifiant, mais en recouvrant les surfaces solides d'une pellicule primaire déposée par les vapeurs saturées du lubrifiant. Quand on fait cela et que l'on met en contact le glisseur et la plaque, il est évident que la pellicule de lubrifiant ne comprend pas plus de deux pellicules primaires chacune d'épaisseur inappréciable. La courbe pour une charge μ' ou une pression μ suit le chemin A′B et l'on observe jusqu'au point B que, pour chaque charge, la lubrification est d'autant plus efficace que la couche est plus mince En outre, quand on a atteint la couche fondamentale, les courbes que l'on obtient en lubrifiant par une pellicule primaire ou en immergeant la plaque coïncident.

Si l'explication donnée plus haut pour la région AB est vraie, c'est-à-dire que le glisseur s'élève ou s'enfonce dans une couche de lubrifiant d'une épaisseur de plusieurs molécules, il s'ensuit que les pellicules primaires des substances étudiées ne peuvent pas être monomoléculaires quand elles sont en équilibre avec de la vapeur saturée

Si l'on considère le coefficient de frottement comme une fonction du poids moléculaire, les courbes pour la région BCDE, c'est-à-dire pour la couche limite de lubrifiant, sont linéaires et l'équation est

$$\mu = b - a\mathrm{M},$$

où μ est le coefficient de frottement et M le poids moléculaire.

Le paramètre b dépend de la nature chimique du solide et du caractère chimique du lubrifiant. Or l'expérience montre que l'équation complète a la forme

$$\mu = b_0 - d - c(\mathrm{N} - 2),$$

où N est le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne.

Les paramètres b_0, d, c présentent un remarquable intérêt :

b_0 est simplement le frottement des surfaces propres, acier sur acier, verre sur verre, etc. C'est donc une fonction pure et simple de la nature chimique du solide

c est la diminution due à chaque atome de carbone de la chaîne, autre que ceux des groupes terminaux. Il ne dépend pas de la nature du solide.

d est donc le décrément dû aux groupes terminaux, il est simplement une fonction de la structure du groupe terminal, c'est-à-dire de la série chimique

On voit que si N est suffisamment grand, μ s'annule, et ceci se passe en réalité. Avec des acides *normaux*, quand N est plus grand que 15, l'application du moindre effort produit un glissement.

Cette équation a les deux propriétés remarquables suivantes :

Elle montre que l'influence d'un atome de carbone est indépendante de sa position dans la chaîne et qu'elle est déterminée par la configuration des groupes terminaux, ensuite que l'influence de la molécule du lubrifiant est entièrement négative. Celui-ci ne contribue au résultat par aucun terme positif et l'on peut se demander ce qu'il advient de son propre champ d'attraction.

solides différents montre que la constante b peut être divisée en deux termes : $b = b_0 - d$; b_0 représente le frottement des deux solides l'un sur l'autre et d est une fonction de la structure chimique du lubrifiant.

Or, dans une série homologue déterminée, les différents termes ne diffèrent que par le nombre d'atomes de la chaîne et nous pouvons donc écrire

$$\mu = b_0 - d - e(N - 2),$$

où N est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne et où d se rapporte à l'effet produit par les groupements terminaux de la chaîne.

4° Cette remarquable équation est curieuse en ce sens que l'effet du lubrifiant est tout simplement négatif et l'on se demande alors ce que devient sa propre force de cohésion ?

M. E.-K. Rideal. — Il est très remarquable que la chute des forces d'attraction le long d'une chaîne d'atomes de carbone soit directement proportionnelle à la longueur de la chaîne. Si nous considérons l'adhésion colatérale entre chaînes de groupements hydrocarbonés, liés à des groupes polaires tels que — COOH et — OH, et une surface mobile telle que l'eau, sur laquelle elles sont fixées, nous trouvons que cette attraction latérale augmente plus rapidement que la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Des données permettant probablement l'interprétation quantitative de la grandeur de cette attraction latérale pourraient être obtenues de deux façons, en partant de mesures de la tension superficielle.

La concentration superficielle d'un corps dissous adsorbé, peut être obtenue au moyen de l'équation de Gibbs

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu}.$$

En acceptant l'hypothèse, émise par Gibbs, du caractère unimoléculaire d'un film, la surface moléculaire peut être calculée à l'aide de la relation

$$\Gamma = \frac{1}{A}.$$

Traube et Langmuir ont donné des preuves que l'abaissement F de la tension superficielle d'un liquide, défini par

$$F = \sigma - \sigma_1$$

et produit par l'addition d'une substance soluble à un dissolvant de tension superficielle σ, pourrait être regardé comme la somme de deux effets : la tension superficielle inaltérée de l'eau, et une pression à deux dimensions dirigée vers l'extérieur et due aux molécules de substances adsorbées.

Traube a imaginé une analogie entre cette pression F et une pression gazeuse P et a proposé la relation

$$FA = RT$$

semblable à

$$PV = RT.$$

En fait, une comparaison plus juste serait celle de la tension superficielle avec la pression osmotique qui s'exerce dans la masse d'une solution où

$$FA = RT$$

est comparable à

$$\Pi V = RT,$$

Π étant la pression osmotique.

Un examen des données concernant la tension superficielle des solutions a convaincu Freudlich, Milner, von Sczyskowski, et d'autres, que l'hypothèse de Traube est inadmissible et ces auteurs ont par conséquent proposé diverses formules empiriques reliant F et C. Un examen des faits révèle cependant que, même pour des valeurs de F aussi faibles que 2 dynes par centimètre, A est rarement plus grand que 60 U. Å., puisque suivant Langmuir et Adam la surface maximum d'un acide gras est environ de 20 U. Å. Évidemment les molécules sont étroitement serrées et correspondent ainsi à celles d'un gaz sous haute pression ou d'une solution concentrée à pression osmotique élevée.

Le diagramme FA, F, comparé au diagramme PV, P donné par Amagat pour les gaz sous de fortes pressions, montre que l'on obtient des courbes semblables et que la partie linéaire des courbes correspondant aux valeurs élevées de F peut être

exprimée sous la forme

$$F(A - A_0) = xRT,$$

comparable à l'équation d'Amagat pour les gaz

$$F(v - b) = xRT.$$

A_0 = la surface moléculaire limite, a la même valeur pour tous les acides à chaîne rectiligne et est presque identique aux valeurs obtenues par N.-K. Adam pour les acides insolubles.

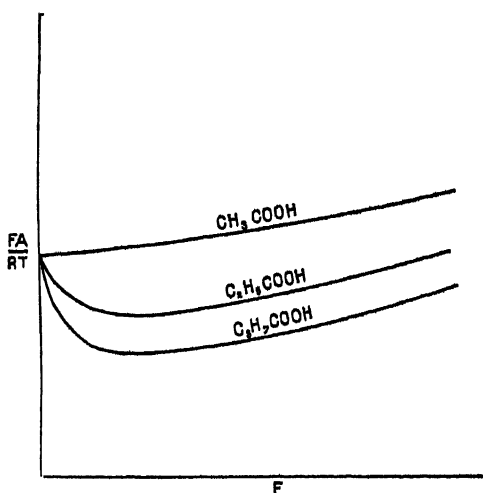



Fig. 2.

x (où $\frac{1}{x}$ est une mesure de la cohésion) décroît quand la chaîne carbonée s'allonge, mais non pas d'une façon linéaire pour chaque nouveau groupe —CH^2—. Entre C^5 et C^6 (où les solutions colloïdales apparaissent pour la première fois) un changement marqué se produit dans la valeur x.

Une seconde méthode pour évaluer la grandeur de l'attraction latérale entre chaînes hydrocarbonées peut être obtenue par l'étude des courbes F, T pour l'équlibre d'un cristal ou de globules d'acides ou d'éthers gras placés à la surface de l'eau.

Un globule d'acide oléique placé sur une surface limitée d'eau, ne s'étale pas comme le ferait une mince couche d'huile, mais donne un film d'épaisseur unimoléculaire, par un processus de dissolution ou d'évaporation, dans deux directions à partir des

bords du globule. L'équilibre entre le globule et le film unimoléculaire d'huile est finalement atteint quand la vitesse de ce processus de dissolution superficielle ou d'évaporation est compensée par celle du processus inverse de condensation des molécules d'huile du film. Quand l'équilibre est établi, la pression superficielle du film est définie par l'équation

$$\underset{\text{Surface souillée.}}{\sigma} = \underset{\text{Huile.}}{\sigma} + \underset{\text{Huile et eau.}}{\sigma}.$$

Nous avons observé que les acides gras solides et les éthers s'étalent sur la surface de l'eau jusqu'au moment où la tension superficielle de l'eau descend à une valeur d'équilibre déterminée, mais la vitesse d'étalement est beaucoup plus faible que pour les liquides. Les belles expériences d'Adam ont révélé le fait intéressant que les films superficiels peuvent exister sous deux formes : la forme condensée et la forme étendue, la première étant le prototype bidimensionnel des solides et liquides, la deuxième celui des vapeurs. Les cristaux et les globules liquides peuvent tous deux exister en équilibre avec les films condensés et étendus, la pression d'équilibre étant naturellement différente pour chaque phase et variant d'une manière marquée avec la température, comme s'il s'agissait de propriétés à trois variables (telles que la solubilité et la pression de vapeur des mélanges binaires).

La figure 3 représente une courbe typique FT, pour l'acide stéarique l'équilibre de pression dans deux dimensions y est exprimé, en dynes par centimètre, en fonction de la température. Le long de la ligne AB le film en équilibre avec le cristal soluble est condensé, le point de fusion superficielle du film étant en x. En B le cristal fond et la courbe BC représente la variation avec la température du film condensé en équilibre avec un globule d'acide liquide. Au point C, le film condensé s'étale et la courbe CD représente la variation de tension superficielle, en fonction de la température, du film bidimensionnel étalé en équilibre avec le globule liquide. Comme dans le cas des équilibres de phases à trois dimensions, il est possible de calculer les différentes chaleurs latentes liées aux passages de la masse solide et liquide aux deux modifications bidimensionnelles condensées et étendues. Nous pouvons

appliquer une équation modifiée du type formulé par Clapeyron

$$\frac{dF}{dT} = \frac{L}{T(A_2 - A_1)},$$

A_2 est la surface du film, A_1 est la surface de l'acide en masse, T la température et L la chaleur latente du changement en question. A l'aide de la courbe AB nous calculons la chaleur latente de transformation de l'acide, qui passe de l'état solide à celui d'un film condensé au point B ; L est égal à 5860^{cal} dans ce cas.

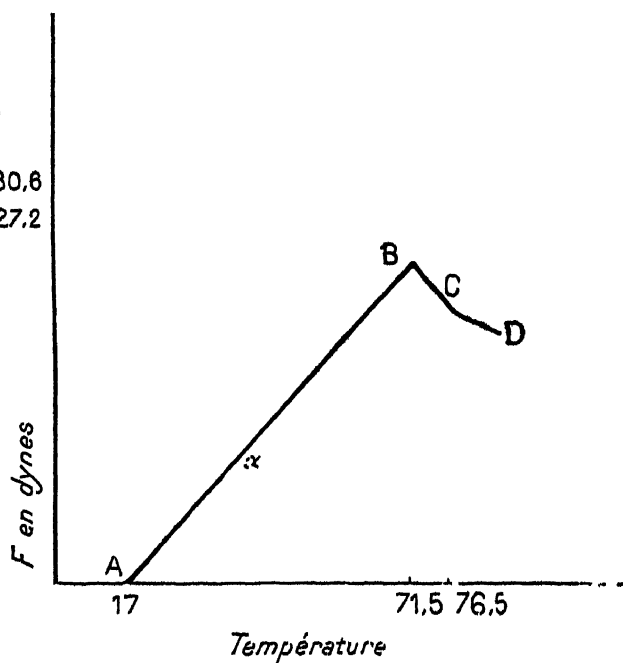



Fig. 3.

$\frac{dF}{dT}$ pour	AB	+ 0,561	dynes	par	degré
»	» BC	0,680	»	»	»
»	» CD	− 0,180	»	»	»

BC fournit une valeur de 6840^{cal} représentant la chaleur latente de la transformation en film condensé du liquide pris en masse au point B. Ces deux valeurs donnent 12700^{cal} comme chaleur latente de fusion de l'acide stéarique, valeur suffisamment en accord avec le nombre de 13500^{cal} donné dans Landolt-Börnstein.

D'une manière semblable les autres chaleurs de transformation peuvent être facilement calculées, bien que les surfaces réelles des molécules ne puissent être déterminées aussi exactement pour l'état d'expansion que pour les films condensés.

Sir William Hardy. — Je demande que la Conférence remercie M. Rideal de lui avoir apporté une communication d'un intérêt aussi exceptionnel. J'ajoute que la différence de comportement de substances étendues sur des surfaces solides et sur des surfaces liquides est due essentiellement à l'immobilité du support dans le premier cas.

M. Job — Je désire demander à M. Hardy si ses expériences ne pourraient pas donner une indication de la rigidité des molécules. Nous voyons en effet que les lubrifiants à longue chaîne donnent un coefficient de frottement plus petit. Cela fait penser à cette image grossière de deux brosses frottant l'une sur l'autre. Si les brosses sont à poils courts, le coefficient de frottement est grand. Si les poils sont plus longs, le coefficient diminue grâce à la flexibilité des poils. Par analogie, on peut se demander si la flexibilité des chaînes carbonées ne se traduit pas aussi dans les phénomènes étudiés par M. Hardy.

M. Lowry. — A la page 9 de son rapport, Sir William Hardy parle du frottement entre surfaces propres. Je désire savoir s'il ne s'agit pas de surfaces couvertes d'une couche d'humidité, qui ne pourrait être enlevée que par l'action de la chaleur ? Si l'on enlevait cette couche d'humidité, les surfaces propres n'adhéreraient-elles pas au lieu de glisser l'une sur l'autre ?

Quant à la grandeur numérique attribuée au frottement statique, on observe que la différence résultant de l'addition d'un atome de carbone à la chaîne est presque la même dans le cas des paraffines et des alcools et à peu près trois fois plus grande dans celui des acides gras. Peut-être ce contraste pourrait-il trouver son explication dans les différents types de chaînes carbonées, auxquelles Sir W. Bragg fait allusion dans son rapport au Conseil de Chimie de 1922. MM. Shearer et Muller ont trouvé que l'allongement de la chaîne hydrocarbonée par atome de carbone supplé-

mentaire était différent dans les films solides d'alcool et d'acide et ils ont proposé d'admettre que dans les alcools la chaîne avait la forme n° (I) et dans les acides, la forme n° (II)

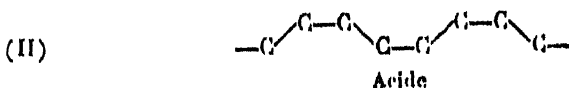
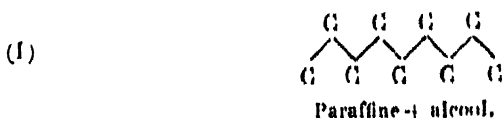
(I)

```
  C   C   C   C
 / \ / \ / \ / \
C   C   C   C   C
```

Paraffine + alcool.

(II)

```
     C—C       C—C
    /   \     /   \
—C       C—C       C—
```

Acide

afin de tenir compte des différences de propriétés des deux chaînes qu'ils avaient établies expérimentalement.

On peut s'attendre à ce que ces deux types de chaînes conduisent à des résultats différents au point de vue de la lubrification. Le mécanisme de la lubrification semble dépendre de la transmission de l'affinité le long des chaînes d'atomes, tout à fait comme on observe la transmission des propriétés acides des groupements acides ou négatifs dans les acides organiques, par exemple, l'acide chloracétique. Cependant les lois suivant lesquelles se transmet l'affinité dans ces deux ordres de phénomènes sont essentiellement différentes, puisque l'effet des radicaux acidifiants diminue rapidement et ne s'étend pas au delà du sixième atome de la chaîne, tandis que la cohésion qui produit le frottement statique peut transmettre son action jusqu'à peu près 30 atomes de carbone dans chacune des couches monomoléculaires lubrifiantes. Ne serait-il pas possible d'en conclure que les chaînes carbonées d'un acide à l'état liquide sont tordues irrégulièrement, au lieu d'être serrées les unes contre les autres en lignes droites parallèles, comme dans les couches monomoléculaires ?

M. H.-E. ARMSTRONG. — Je crois aussi qu'une certaine humidité peut jouer un rôle dans les phénomènes décrits.

Je voudrais savoir si les molécules de lubrifiant conservent une position particulière sur la surface solide dans le cas où les deux surfaces sont serrées l'une sur l'autre avec force ?

Sir WILLIAM HARDY. — J'appelle surface propre une surface

parfaitement définie qu'il est possible de reproduire à volonté, semblable à elle-même. Cette surface est caractérisée par un coefficient de frottement bien déterminé, aussi longtemps qu'il n'y a pas de changement chimique. Ainsi une certaine espèce de verre possède un coefficient $\mu = 0,94$, un acier déterminé une valeur $\mu = 0,74$.

J'ai fait vainement de nombreux essais pour rechercher la présence de traces d'humidité sur ces surfaces. Du verre a été plongé dans l'acide sulfurique bouillant et séché pendant des heures à une température de 200° C sans qu'aucun changement se soit produit dans son coefficient de frottement. Mais la moindre trace d'eau se trouvant dans l'air en contact avec ces surfaces, suffisait pour changer complètement la valeur de ce coefficient de frottement et détruire par exemple complètement le pouvoir lubrifiant des alcools.

Il existe un retard très curieux avant qu'une surface lubrifiée atteigne son état d'équilibre défini, mais cela est dû au temps nécessaire pour orienter les molécules et non pas à l'action de l'humidité sur les surfaces. La preuve en est que ce délai ne se produit qu'avec des molécules à longue chaîne dont une extrémité diffère de l'autre (alcool et acide). Avec les paraffines le délai est nul.

M. Swarts. — M. Lowry nous a exposé que M. Shearer a conclu de ses observations que dans les alcools la distance entre deux atomes de carbone adjacents est constante tandis que dans les acides il y a l'alternance représentée par une ligne brisée · Il en résulte que les additions successives de l'atome de carbone à la chaîne ne détermineraient pas dans les acides un décrément constant de la position, mais une variation périodique : M. Hardy a-t-il observé ce phénomène ?

Sir William Hardy. — Non.

M. Bragg. — Je dois faire remarquer que M. Shearer a actuellement abandonné l'hypothèse qu'il avait précédemment proposée sur la structure de ces deux types de chaînes hydrocarbonées.

M. Lowry. — La différence dans l'accroissement de longueur produit par l'addition d'un atome de carbone dans la chaîne d'un alcool ou d'un acide, à l'état de film solide, est un résultat expérimental parfaitement indépendant de l'interprétation qu'on peut proposer. La différence de propriétés ainsi observées conduirait à une différence correspondante dans la manière de se comporter de ces deux types de substances dans le phénomène de la lubrification quelle que soit d'ailleurs l'origine de ces faits.

CRISTAUX ORGANIQUES

PAR SIR W. H. BRAGG,
Directeur du Laboratoire Davy Faraday (Londres)

L'application des rayons X à l'étude des cristaux organiques présente certaines particularités. La molécule persiste généralement dans le cristal; de même que dans un liquide ou dans un gaz, on peut la mettre en évidence. On a dit déjà que la maille d'un cristal peut toujours être divisée en unités asymétriques ultimes ou « périodes »; il peut y avoir dans la maille 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24 ou 48 périodes, mais les petits nombres sont de beaucoup les plus fréquents. Deux périodes quelconques forment avec leurs voisines deux configurations semblables qu'on peut faire coïncider soit directement, soit après réflexion de l'une d'elles sur un plan. Les différentes manières d'arranger ces périodes constituent les 230 groupes de recouvrements qui peuvent se présenter dans les structures cristallines

Souvent la période se confond avec la molécule. Dans d'autres cas, une molécule peut contenir deux ou plusieurs périodes. Par exemple, la maille de la naphtaline contient quatre périodes (de même que tous les autres cristaux de la classe monoclinique prismatique); néanmoins, il n'y a, par maille, que deux molécules, chacune contenant deux périodes. La molécule a un centre de symétrie et peut être partagée en deux périodes d'une infinité de manières. Par contre, dans l'acide benzoïque, qui appartient aussi à la classe monoclinique prismatique, il y a quatre périodes et quatre molécules par maille; on peut ici identifier la période et la molécule.

Parfois la période comprend plus d'une molécule. En d'autres termes, alors que la molécule chimique est définie par ses pro-

priétés à l'état liquide ou gazeux et doit être considérée comme possédant un certain nombre d'atomes arrangés d'une et une seule manière caractéristique dans le cristal, il faut prendre deux ou trois fois ce nombre d'atomes pour constituer la période. C'est une polymérisation se produisant dans le solide. L'acide fumarique et l'α-naphtylamine sont des exemples où la période contient trois des molécules définies à la façon ordinaire.

Le fait que la période cristalline contient la substance d'un nombre entier de molécules encourage l'hypothèse que l'on peut trouver dans le cristal, non seulement la substance de la molécule, mais aussi sa forme et sa structure. Cette idée trouve un autre appui dans les faits connus de la stéréochimie. Puisque les propriétés caractéristiques de la molécule organique sont en connexion si intime avec l'arrangement mutuel de ses atomes, on doit supposer que les atomes sont retenus par des liaisons plus ou moins fermes qui persistent dans une certaine mesure quand la molécule prend place dans le solide. Dans le passé, les cristallographes ont trouvé possible d'expliquer sur cette base certaines propriétés de cristaux; il est raisonnable d'espérer de l'emploi des rayons X une nouvelle extension de cette idée.

Un grand nombre de molécules organiques sont composées d'une part, d'anneaux et de chaînes d'atomes de carbone ou de radicaux qui ont un contenu défini et peuvent très bien avoir une forme définie; d'autre part, d'atomes tels que le carbone et l'oxygène qui entrent dans les structures comme s'ils avaient aussi une constitution définie et non pas simplement une forme sphérique qui permettrait de les placer dans une orientation quelconque. Par suite, nous pouvons espérer, grâce à des comparaisons basées sur l'analyse par rayons X, apprendre quelque chose au sujet de ces divers éléments de composition. L'application des rayons X à l'analyse d'un cristal quelconque accroît notre connaissance de ses propriétés; on peut découvrir la forme et les dimensions de la période cristalline, le nombre de molécules qu'elle contient et les autres résultats qu'entraîne la connaissance du groupe de recouvrements du cristal considéré. Mais nous essayons de faire plus que n'implique une telle étude générale de la totalité des cristaux organiques. Nous essayons de choisir les groupes qui peuvent permettre des comparaisons et conduire à la solution de certains pro-

blèmes relatifs aux formes, aux dimensions, et aux propriétés structurales qui y sont liées.

Un cas très simple de cette sorte de comparaison a déjà été mentionné : c'est celui de la naphtaline et de l'anthracène. En ajoutant un troisième anneau à la première de ces substances, on forme la seconde; or, l'accroissement de la période se fait suivant un côté seulement et la grandeur de cet accroissement est bien celui que l'on peut prévoir. Mais ce cas est quelque peu singulier. Quand on fait des substitutions dans la molécule de la naphtaline ou de l'anthracène, le nombre de molécules de la période cristalline est souvent doublé et la détermination de la structure devient plus difficile. Mais, même dans ce cas, on peut faire des remarques intéressantes et il y a lieu de croire que, l'expérience acquise aidant, on s'approchera de plus en plus de la solution du problème. Des résultats ont déjà été obtenus pour un certain nombre de dérivés de la naphtaline et du benzène.

Les composés à longue chaîne de carbones forment des séries à termes nombreux entre lesquels une comparaison conduit facilement à des résultats. On trouvera plus loin des tables de données numériques. Elles permettent de faire immédiatement quelques remarques générales En premier lieu, les spectres dus au grand espacement sont clairs et définis : il doit exister une stratification bien définie. Certainement, les molécules se trouvent dans les « feuillets » ainsi déterminés, ceux-ci comprenant ou bien une couche simple de molécules placées côte à côte ou bien une couche double formée de deux couches simples en opposition. Le premier cas se présente dans les hydrocarbures, les esters des acides gras, toutes les fois que les deux groupes extrêmes sont inactifs. On trouve le deuxième cas dans les acides gras, les alcools et les molécules similaires qui possèdent un groupe actif à l'extrémité de la chaîne. Dans ce cas, deux couches simples se joignent face à face de telle sorte que leurs groupes actifs soient en contact. Probablement, la jonction ne se fait pas simplement de molécule à molécule, mais de façon telle qu'une molécule d'une couche relie plusieurs molécules (probablement quatre) de l'autre. C'est cette disposition qui est toujours réalisée dans les structures cristallines qui ont été plus complètement étudiées.

Dans des conditions similaires, les photographies présentent

toujours certaines lignes qui doivent, sans aucun doute, être assignées à des espacements latéraux montrant ainsi que la stratification n'a pas lieu seulement dans une direction unique. La substance est un véritable cristal où l'ordre se manifeste dans les trois dimensions. Les lignes considérées sont presque les mêmes pour les substances examinées, ce qui montre que, lorsque la chaîne s'allonge, sa largeur ne change pas.

Un autre fait important est le nombre et l'intensité des ordres supérieurs des spectres donnés par le plan principal. Il est clair que les couches sont séparées les unes des autres par ce que nous pourrions appeler des crevasses bien définies. Le long de la molécule existe une distribution générale et uniforme de centres diffractants, mais le nombre de ceux-ci diminue brusquement à l'extrémité méthyle. On a ici l'analogue d'un fait bien connu en optique : quand les traits d'un réseau sont nets et fins, on observe de nombreux ordres de spectres. La plupart des réflexions par les plans d'un cristal organique ne montrent qu'un seul ordre ou un très petit nombre d'ordres : la distribution des électrons par rapport à ces plans est très diffuse. L'effet considéré peut être dû en partie à la faible grandeur du groupe méthyle par rapport à la longueur de la molécule.

Dans le cas des acides gras, les ordres impairs des spectres sont beaucoup plus intenses que les ordres pairs. Cela tient à ce que l'espacement est dû à deux molécules placées bout à bout et, tandis que les groupes méthyle diminuent le nombre des centres diffractants, les groupes carboxyle les augmentent par rapport à la distribution générale le long de la molécule. L'analogue optique est un réseau de diffraction formé de lignes alternativement blanches et noires sur fond gris. On trouve le même effet dans les cétones quand l'oxygène se trouve au milieu de la chaîne, mais non quand il est placé ailleurs. En fait, les intensités relatives des divers ordres varient avec la position de l'oxygène.

Une question non résolue encore est celle de la position de la longue chaîne dans les couches. Est-elle normale à la surface de la couche ou est-elle inclinée ? Il est possible de trouver des cristaux presque parfaits, mais très petits, d'acide stéarique et de substances similaires. On trouve qu'ils sont parfois monocliniques prismatiques, mais qu'il existe aussi une forme ortho-

rhombique. Il est nécessaire de trouver une réponse à la question posée afin de pouvoir connaître la position exacte d molécule; jusqu'à présent, nous connaissons seulement sa ection sur la normale à la couche. Il est toutefois remarquable a longueur de la chaîne par atome de carbone possède touj l'une ou l'autre des deux valeurs bien déterminées; il n'en t pas ainsi si des inclinaisons variées étaient possibles. Prol ment au moins une de ces valeurs est la longueur réelle de la chaîne.

Il est curieux que la pression et le frottement augmentent la stratification de ces substances. Si la matière est simplement déposée sur la plaque montée sur le spectromètre, on n'observe souvent que peu de réflexions dues à l'espacement principal tandis que les réflexions provenant des espacements latéraux sont intenses. La plaque est supposée montée de façon telle que les plans réfléchissants lui soient parallèles. Lorsque l'échantillon est pressé ou frotté, des spectres de nombreux ordres dus à l'espacement principal apparaissent tandis que disparaissent les spectres dus aux espacements latéraux. L'opération tend donc à orienter, sinon à former des couches parallèlement à la direction de frottement

La forme tabulaire ou floconneuse est une caractéristique commune des cristaux organiques et pourrait être due dans bien des cas à une cause similaire Le dibenzyle ($C^6H^5.CH^2.CH^2.C^6H^5$), le stilbène ($C^6H^5.CH \quad CH.C^6H^5$), le tolane ($C^6H^5.C \quad C\,C^6H^5$), l'azobenzène ($C^6H^5N \quad N\,C^6H^5$), forment tous des feuillets liés par (001). Ils sont exactement semblables en structure et ont des dimensions très voisines La période cristalline contient quatre molécules asymétriques. Ces cristaux ne possèdent pas de clivage marqué, mais les plans des couches montrent de nombreux ordres de réflexion Les molécules se trouvent côte à côte, chacune en reliant d'autres et d'une orientation opposée. On remarquera que dans ces cristaux la présence d'une liaison double ou triple ne produit aucune différence dans la forme du cristal et, par conséquent, de la molécule. Des résultats similaires ont été obtenus dans certaines substances à longue chaîne examinées par Shearer et Muller.

Par suite de leurs dimensions remarquables, les molécules à longue chaîne sont jusqu'à un certain point les plus commodes à

analyser. La période cristalline doit être d'une forme spéciale en rapport avec la molécule et la relation entre période et molécule peut être découverte plus facilement.

L'analyse de molécules plus compactes est plus difficile. Néanmoins Astbury a essayé de déterminer les structures de l'acide tartrique et de l'acide racémique. Miss Yardley a de même tenté l'analyse de l'acide succinique, de la succinimide et de substances similaires. Dans tous ces cas, les dimensions de la période ont été soigneusement déterminées et les intensités de réflexion dans divers ordres ont été mesurées pour les plans les plus importants. Les structures proposées sont compatibles avec les résultats observés, pour autant qu'on peut en juger; elles s'accordent avec les considérations chimiques ainsi qu'avec les conditions relatives aux clivages, à l'activité optique, etc. Il serait téméraire de croire qu'elles ne devront pas être amendées, mais elles ne peuvent être très éloignées de la réalité, car elles coordonnent plusieurs observations précises.

Évidemment, en dernière analyse, les déterminations de structure devraient s'appuyer sur les caractéristiques des atomes individuels. Quand celles-ci seront connues, nous serons en état, non seulement d'analyser les structures cristallines, mais de les prédire à partir de leur composition. Actuellement, nous sommes loin d'un tel résultat. Dans le diamant, nous savons que les liaisons de l'atome de carbone sont tétraédriques; dans le graphite, il y a trois liaisons dans un plan et une quatrième plus lâche et moins définie dans une direction généralement normale au plan. Nous devons ce dernier résultat aux déterminations indépendantes et concordantes de la structure du graphite dues à Mark et Hassel (*Zeit. Phys.*, 25, 1924, p. 317), et à Bernal (*Proc. Roy. Soc.*, A., vol. 103, 1924, p. 749). Néanmoins, nous ignorons si, dans des structures plus compliquées, l'atome de carbone adopte toujours l'un ou l'autre de ces types de liaison, si les liaisons avec les voisins sont exactement orientées ou si une certaine tolérance est permise comme dans la théorie des « tensions » et, dans ce cas, quelle est l'importance de cette tolérance.

Un certain nombre de structures étudiées montrent la disposition d'atomes que prévoit la « théorie de la coordination ». Par exemple, on trouve que la molécule d'acétate basique de béryl-

lium possède quatre axes trigonaux et pas d'autre symétrie que les symétries digonales qu'entraîne l'existence des axes trigonaux. L'unique oxygène de la molécule doit se trouver par suite au centre d'un tétraèdre de quatre atomes semblables de béryllium; l'atome d'oxygène a, par suite l'indice de coordination quatre.

Des tables de résultats d'analyses diverses sont données ci-après :

1° Dérivés à longues chaînes carbonées : I. A. Muller; II. G. Shearer;
2° Acide succinique, etc. : K. Yardley;
3° Cristaux organiques. Liste générale : W.-T. Astbury.

I. — TABLES RELATIVES A DES DÉRIVÉS A LONGUES CHAINES CARBONÉES (AVEC NOTES);

Par M. A Muller.

I. *Acides gras* (atomes de carbone en nombre pair : N = nombre d'atomes de carbone :

	N	d_1	d_2	d_3
Acide caprique . ..	10	23,3	»	»
Acide laurique.	12	27,65	4,11	3,68
Acide myristique.	14	31,4	4,12	»
Acide palmitique...	16	35,6	4,08	3,65
Acide stéarique..... . .	18	39,6	4,05	3,62
Acide arachidique	20	43,9	4,08	3,65
Acide béhénique	22	48,2	4,10	3,66

En supposant que la chaîne contienne deux molécules placées bout à bout,

$$\frac{\Delta d_1}{\Delta 2N} = 1,03_3.$$

d_1, espacement principal (on constate que d_1 est une fonction linéaire de N);
d_2, d_3, espacements latéraux (indépendants de N);
d_1, d_2, d_3 sont mesurés par moyen des rayons X.

II. *Acides gras* (nombre impair d'atomes de carbone) :

	N.	d.
Acide undécylique....	11	25,9
Acide tridécylique..	13	32,3 moyen 35,9 fort
Acide pentadécylique....	15	29,8 faible 36,2 fort
Acide margarique...	17	39,2 faible 40,9 fort
Acide hénéicosoïque	21	48,6

Nota. — Les espacements latéraux n'ont pu être mesurés sur les photographies existantes

III. *Acides gras non saturés :*

	N.	d_1	d_2	d_3.
Acide élaïdique	18	48,3	4,03	3,65
Acide isooléique	18	35,9	»	»

IV. *Hydrocarbures normaux :*

	N	d_1.	d_2.	d_3.
n-Heptadécane .	17	24,3	4,3	3,9
n-Octadécane.... ..	18	25,9 23,85	» 2e forme	4,0
n-Nonadécane.. .	19	26,9	4,4	4,0
n-Eicosane ..	20	28,0 26,1	» 2e forme	3,9
n-Hénéicosane .	21	29,45	»	3,8
n-Tricosane.. ..	23	32,2	4,2	3,8
n-Tétracosane. .	24	33,05	4,2	3,8
n-Heptacosane...	27	37,1	4,2	3,8
n-Hentriacontane ..	31	43,0	4,2	3,8
n Pentatriacontane.	35	47,7	»	»

Accroissement au moyen de d_1 par atome C :

$$\frac{\Delta d_1}{\Delta N} = 1,30.$$

Des mesures plus concordantes des espacements latéraux (par

une méthode de transmission) montrent une légère variation des deux valeurs avec le nombre d'atomes de carbone.

Mesures des espacements latéraux.

	N.	d_2.	d_3.
Heptadécane..	17	4,25	3,93
Nonadécane	19	4,22	3,84
Héneicosane................	21	4,17	3,77
Heptacosane..........	27	4,17	3,77
Hentriacontane..........	31	4,14	3,74

Quand N croît, les espacements latéraux s'approchent d'une manière asymptotique d'une valeur constante.

L'octadécane et l'éicosane montrent deux formes cristallines différentes qui sont stables dans un certain domaine de températures. Il est très probable qu'il ne s'agit pas là d'un fait isolé, mais d'une propriété générale de ce type de dérivés.

Les acides *gras* à nombres impairs d'atomes de carbone montrent les mêmes phénomènes que les hydrocarbures. Les différentes formes cristallines sont dans ce cas bien souvent coexistantes dans un certain domaine de températures.

II — DÉRIVÉS A LONGUES CHAINES CARBONÉES;

PAR M. G. SHEARER

Esters C^nH^{2n+1} COO.C^mH^{2m+1} (*fig* 1)

		Nombre d'atomes de carbone	Espacement
Palmitate de méthyle...	$C^{15}H^{31}$.COO.CH^3	(17)	22,0
Palmitate d'éthyle	$C^{15}H^{31}$.COO C^2H^5	(18)	23,2
Stéarate de méthyle ..	$C^{17}H^{35}$.COO.CH^3	(19)	24,0
Stéarate d'éthyle	$C^{17}H^{35}$.COO.C^2H^5	(20)	25,2
Palmitate d'octyle.... .	$C^{15}H^{31}$.COO.C^8H^{17}	(24)	30,4
Palmitate de cétyle.....	$C^{15}H^{31}$.COO $C^{16}H^{33}$	(32)	40,4

Nota. — Tous ne montrent qu'une molécule (voir *J C. S.*, 123, 1923, p. 3152).

Cétones : $C^nH^{2n+1}.CO.C^mH^{2m+1}$ (*fig.* 2).

		Nombre d'atomes de carbone.	Espacements.
Di-*n*-hexyle..............	$C^6H^{13}.CO.C^6H^{13}$	(13)	18,7
Méthyle-*n*-tridécyle........	$CH^3.CO.C^{13}H^{27}$	(15)	42,4
Méthyle-*n*-pentadécyle....	$CH^3.CO.C^{15}H^{31}$	(17)	47,6
Méthyle-*n*-hexadécyle.....	$CH^3.CO.C^{16}H^{33}$	(18)	50,0
Ethyle-*n*-pentadécyle.......	$C^2H^5.CO.C^{15}H^{31}$	(18)	25,2
Hexyle-*n*-undécyle	$C^6H^{13}.CO.C^{11}H^{23}$	(18)	25,2
Méthyle-*n*-hectadécyle......	$CH^3.CO.C^{17}H^{35}$	(19)	52,9
Propyle-*n*-pentadécyle.....	$C^3H^7.CO.C^{15}H^{31}$	(19)	26,3
Éthyle-*n*-heptadécyle.....	$C^2H^5.CO.C^{17}H^{35}$	(20)	27,3
Propyle-*n*-heptadécyle.....	$C^3H^7.CO.C^{17}H^{35}$	(21)	28,9
Hexyle-*n*-pentadécyle......	$C^6H^{13}.CO.C^{15}H^{31}$	(22)	31,1 (¹)
Di-*n*-undécyle.............	$C^{11}H^{23}.CO.C^{11}H^{23}$	(23)	31,6
Hexyle-*n*-heptadécyle......	$C^6H^{13}.CO.C^{17}H^{35}$	(24)	33,8 (30,8) (²)
Di-*n*-tridécyle	$C^{13}H^{27}.CO.C^{13}H^{27}$	(27)	37,0
Di-*n*-pentadécyle..........	$C^{15}H^{31}.CO.C^{15}H^{31}$	(31)	41,1
Di-*n*-heptadécyle.........	$C^{17}H^{35}.CO.C^{17}H^{35}$	(35)	47,2

Nota. — Toutes les cétones méthylées présentent un espacement correspondant à deux molécules placées bout à bout; les autres n'ont qu'une molécule simple. Leurs espacements n'ont que la moitié de la valeur de celles des cétones méthylées à nombre égal d'atomes de carbone. (Pour plus de détails, voir *J. C. S.*, avril 1925.)

Acides-alcools α $C^nH^{2n+1}.CHOH.CO^2H$ (*fig.* 3).

	Nombre total d'atomes de carbone.	Espacements.
Tridécylique..........................	13	35,4
Pentadécylique..................	15	40,4 (34,2)
Hénéicosoïque	21	56,5
Myristique..................	14	34,4
Palmitique...................	16	38,4
Stéarique	18	43,1

Nota. — Les acides contenant un nombre impair d'atomes de carbone semblent former une série distincte de celle des acides à nombre pair d'atomes de carbone. Il y a deux modifications de l'acide pentadécylique.

(¹) Pureté très douteuse.

(²) Seconde forme cristalline?

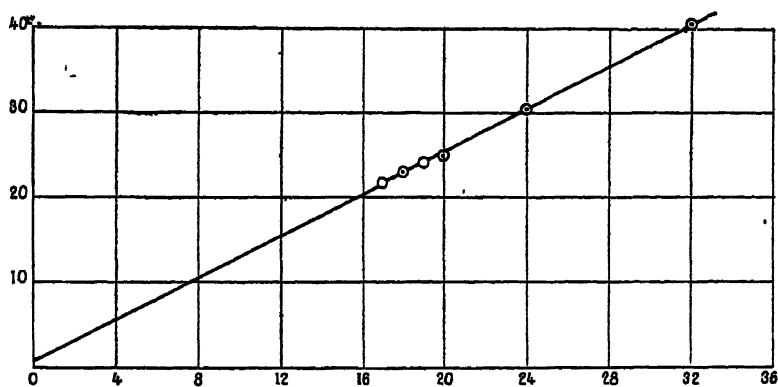



Fig. 1.
Esters.

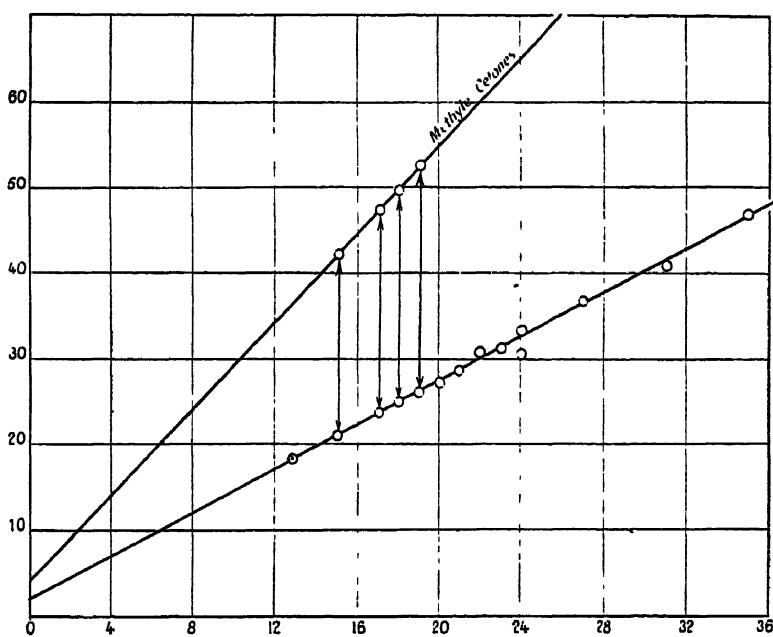



Fig. 2.
Cétones.

N B. — Les espacements exprimés en unités angstrom sont portés en ordonnées, le nombre d'atomes de carbone des composés est porté en abscisses.

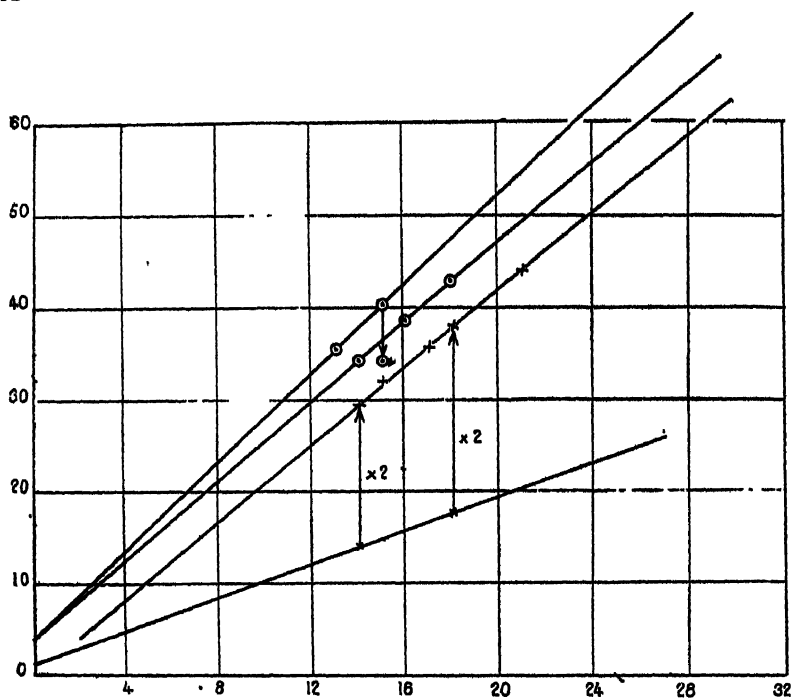
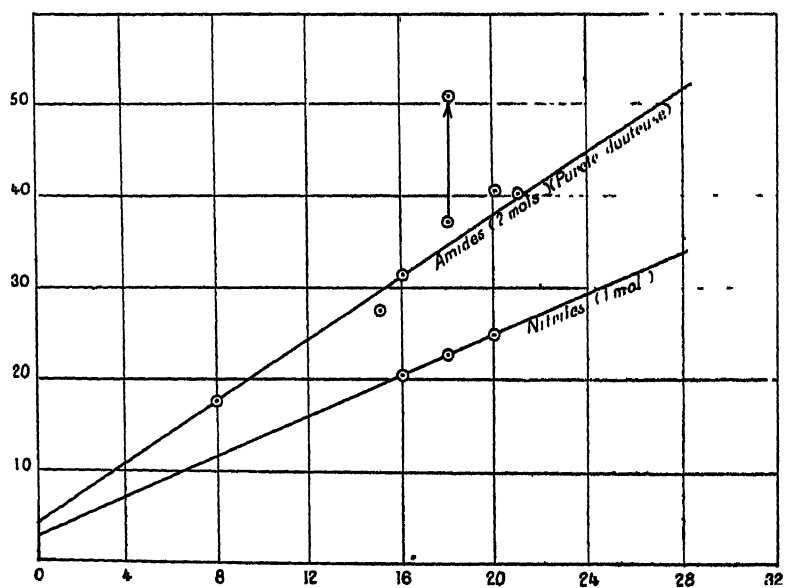



Fig. 3.

⊙ Acides hydroxylés α. + Acides bromés α

Acides α bromés : $C^nH^{2n+1}.CHBr.CO^2H$ (*fig.* 3).

	Nombre total d'atomes de carbone.	Espacements.
Pentadécylique	15	32,2
Margarique	17	35,5
Hénéicosoïque	21	44,2
Myristique	14	14,8
Stéarique	18	18,6

Nota. — Ces acides ne forment qu'une série si l'on tient compte que la molécule des acides à nombre impair de carbone est double, tandis que celle des autres est simple.

Nitriles : $C^nH^{2n+1}.CN$ (*fig.* 4).

	Nombre total d'atomes de carbone.	Espacements.
Palmitique	16	20,6
Stéarique	18	22,9
Arachidique	20	25,0

Nota — Ne montrent qu'une molécule simple, le groupe CN étant inactif si l'azote est trivalent

Amides . $C^nH^{2n+1}.CONH^2$ (*fig.* 4).

	Nombre total d'atomes de carbone.	Espacements
Caprylique	8	17,5
Pentadécylique	15	27,5
Palmitique	16	31,5
Stéarique	18	37,3 (51,0)
Arachidique	20	40,8 (55,7)
Hénéicosoïque	21	40,5

Nota. — Deux molécules : Plusieurs de ces corps sont d'une pureté douteuse. Deux échantillons d'amide stéarique donnent des espacements entièrement différents : 37, 3 et 51, 0. Un même échantillon d'amide arachidique a donné deux séries de lignes (2e forme cristalline). Le fait qu'elles ne sont pas exactement en ligne droite est probablement dû à des échantillons de mauvaise qualité.

Alcools. $C^nH^{2n+1}.CH^2.OH$ (*fig.* 5).

	Nombre total d'atomes de carbone.	Espacements.
Dodécylique	12	35,5
Tétradécylique	14	40,5 (33,8)
Cétylique	16	46,1
Octadécylique	18	42,1

Nota. — Deux molécules : Ces corps semblent se répartir en deux séries : l'une dont l'accroissement est de 1,25 par atome de carbone, celui de l'autre est de 1,0 Å. L'alcool tétradécylique a deux modifications, une de chaque série.

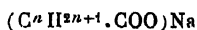
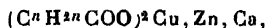
Sels métalliques.

	Nombre total d'atomes de carbone.	Espacements.
Palmitate sodique	16	43,1
Palmitate calcique	32	46,3
Palmitate cuivrique	32	43,3
Palmitate zincique	32	40,8

Nota. — Une variation de chaînon terminal n'entraîne pas de changement régulier dans l'espacement. La variation de valence du métal complique encore la question, le sodium étant monovalent et les autres étant bivalents: Comme le montrent les formules

$$(C^nH^{2n+1}.COO)Na$$

ou

$$(C^nH^{2n}COO)^2Cu, Zn, Ca,$$

tous semblent offrir deux molécules; c'est certainement le cas du dérivé sodique, mais les autres semblent vraiment être formés de molécules simples :

$$C^nH^{2n+1}.COO.Cu.COO.C^nH^{2n+1}$$

et cette différence peut expliquer les petites variations de l'espacement.

Biacides : $C^nH^{2n}(COOH)^2$ (*fi.* 5).

	Nombre total d'atomes de carbone	Espacements.
Acide subérique	8	9,0
Acide azélaique	9	9,8
Acide sébacique	10	11,1
Acide brassylique	13	13,5

Nota. — Une substance de la formule

$$CO^2H.(CH^2)^n\ CO^2H$$

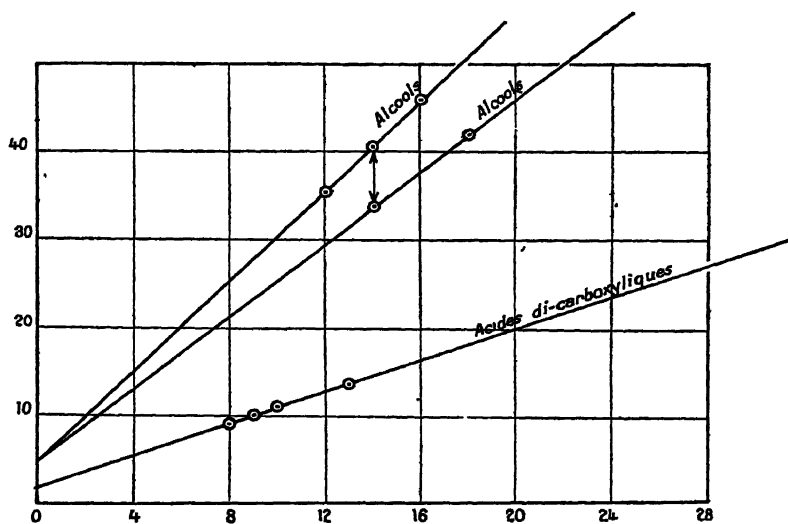



Fig. 5.

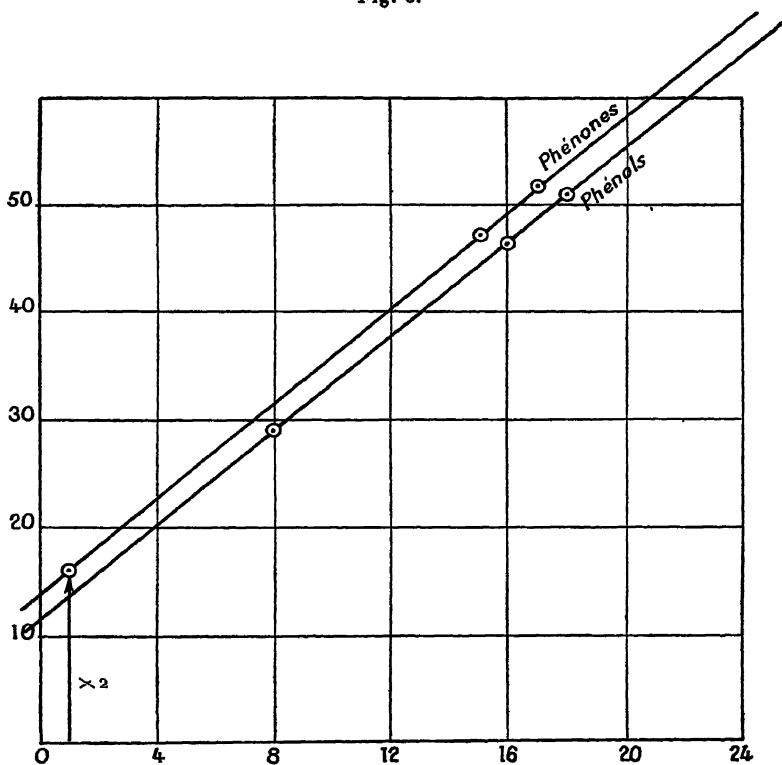
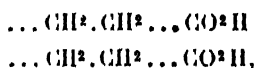



Fig. 6.
Dérivés benzéniques.

tend d'avoir deux molécules placées bout à bout. Les extrémités de la molécule étant identiques, les ordres impairs disparaissent. Les rayons X donnent un espacement correspondant à une molécule simple. Il est impossible de rejeter complètement une formule du type

$$\ldots CH^2.CH^2\ldots CO^2H$$
$$\ldots CH^2.CH^2\ldots CO^2H,$$

qui a l'avantage d'expliquer la facilité avec laquelle les premiers membres de la série forment des anhydrides.

Acide dioxystéarique : $CH^3(CH^2)^7.CH\,OH.CH\,OH.(CH^2)^7.CO^2H$.

Espacement : 42,7.

Nota. — Cf. l'acide α hydroxystéarique d'espacement 43,1. La répartition d'intensité qui montre très nettement un 4^e ordre indique que les deux (CH.OH) sont voisins du centre de la molécule; deux molécules étant unies bout à bout.

Chlorhydrates d'amines : $C^nH^{2n+1}.NH^2.(HCl)$.

	Nombre total d'atomes de carbone.	Espacements.
Hexadécylique.	16	22,8
Octadécylique.	18	36,2
Eicosylique	20	53,2

Nota. — Les mesures ne semblent pas concorder entre elles, l'amine hexadécylique semble n'avoir qu'une molécule, tandis que les autres en ont deux. Il est possible que de nouvelles recherches montreront qu'il y a plus d'une forme cristalline.

DÉRIVÉS DU BENZÈNE.

Phénones : $C^nH^{2n+1}.CO.C^6H^5$ (*fig.* 6).

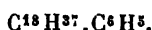
	Atomes de carbone en chaîne latérale.	Espacements
Acétophénone	1	8,0
Palmitophénone	15	47,0
Stéarophénone	17	51,7

Nota. — Si l'on double l'espacement de l'acétophénone la valeur s'accorde avec les autres. L'accroissement par groupe CH^2 est intermédiaire entre ceux de deux corps principaux (1,3 et 1,0).

Paraphénols : $C^nH^{2n+1}.C^6H^4$ OH (*fig.* 6).

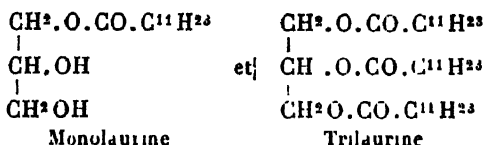
	Atomes de carbone.	Espacements.
Octylique.....................	8	29,0
Hexadécylique................	16	46,1
Octadécylique.............	18	51,0

Nota. — Accroissement comme dans le groupe des phénones (2 molécules).

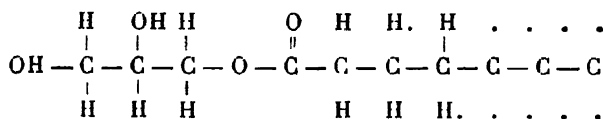
$C^{18}H^{37}.C^6H^5$.

	Atomes de carbone	Espacements.
Octadécylbenzène	18	49,9

Nota. — Deux molécules. Espacement légèrement plus petit que celui du phénol correspondant. Cela est dû à l'atome d'oxygène.

$$\begin{array}{l} CH^2.O.CO.C^{11}H^{23} \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2OH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^2.O.CO.C^{11}H^{23} \\ | \\ CH\ .O.CO.C^{11}H^{23} \\ | \\ CH^2O.CO.C^{11}H^{23} \end{array}$$

Monolaurine — Trilaurine

	Espacements.
Monolaurine..	37,9
Trilaurine..	32,1

Nota. — L'espacement de la monolaurine fait croire à deux molécules placées bout à bout et disposées linéairement comme ci-dessous :

$$\begin{array}{ccccccccccccccccccccc} & & H & & OH & & H & & & & O & & H & & H. & & H & & \dots & & \\ & & | & & | & & | & & & & \| & & & & & & | & & & & \\ OH & - & C & - & C & - & C & - & O & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & & | & & | & & | & & & & & & & & & & & & & & \\ & & H & & H & & H & & & & & & H & & H & & H. & & \dots & & \end{array}$$

et non pas comme on l'a écrit plus haut.

La formule de la trilaurine n'est pas claire, elle fait songer à deux molécules d'environ 13 atomes de carbone, et ce pourrait bien être la formule donnée plus haut qui a 13 atomes de carbone en ligne.

ACIDES A LIAISONS MULTIPLES.

Acide brassidique . $CH^3(CH^2)^7.CH : CH.(CH^2)^{11}CO^2H$.

Espacement : 59,9.

Acide érucique : $CH^3(CH^2)^7.CH : CH(CH^2)^{11}.CO^2H$.

Espacement : 46,3.

Formes *cis* et *trans*. Voir Acide normal saturé (béhénique) avec un espacement de 48 A.

Acide stéarolique : $CH^3(CH^2)^7.C : C.(CH^2)^7.CO^2H$.

Espacement . 40,5.

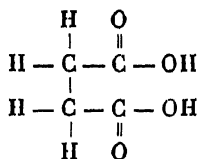
(*Voir* Acide stéarique saturé normal 39, 6.)

Nota. — Les liaisons multiples ne semblent pas avoir beaucoup d'influence sur la longueur de la molécule. On ne peut pas tirer des lois générales des chiffres donnés plus haut concernant les isomères *cis* et *trans* car l'étude n'a porté que sur un cas. (Voir *J. C. S.*, 123, 1923, p. 3156.)

ACIDE SUCCINIQUE, ETC.;

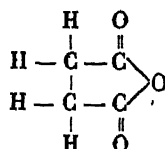
PAR Mlle K. YARDLEY.

Acide succinique :

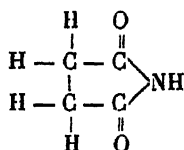
```
    H   O
    |   ||
H — C — C — OH
    |
H — C — C — OH
    |   ||
    H   O
```

(monoclinique prismatique). Γ'''; C^5_{2h}; 2 mol : maille, plan de symétrie moléculaire. (Un centre est possible quoique peu probable.) La structure proposée expliquerait le clivage parfait || (010), parce que les liaisons moléculaires perpendiculaires à (010) se font uniquement par les hydrogènes; elle explique aussi la présence fréquente d'une macle suivant (001) par suite d'une liaison symétrique entre les oxygènes cétoniques. (Comparer la macle de l'acide racémique pour laquelle on donne une explication analogue.) Les quatre atomes de carbone dans la molécule ont un arrangement tétraédrique et les groupes hydroxyles se placent côte à côte. Diamètres atomiques :

$$C = 1{,}54\text{Å}; \quad H = 1{,}1 \text{ (approx.)}, \quad (-O) = 1{,}3;$$
$$(=O) = 1{,}22; \quad (OH) = 2{,}5.$$

Anhydride succinique

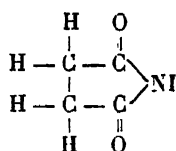
```
       H   O
       |   ‖
   H — C — C╲
       |     >O
   H — C — C╱
       |   ‖
       H   O
```

(orthorhombique, classe inconnue). Γ_0; C^1_{2v} ou Q^1_h; 4 mol : maille; par suite, plan de symétrie moléculaire ou asymétrie.

Succinimide :

```
       H   O
       |   ‖
   H — C — C╲
       |     >NH
   H — C — C╱
       |   ‖
       H   O
```

(orthorhombique bipyramidale). Γ_0; Q^1_h; 8 molécules asymétriques par maille; par suite, la substitution d'un groupe (NH) à deux groupes (OH) détruit la symétrie moléculaire. Probablement il se produit aussi un léger réarrangement des atomes H; par ailleurs, l'arrangement général des atomes dans la molécule reste très analogue.

$$(\mathrm{NH}) = 2{,}5\,\text{Å};\ \mathrm{H} = 1{,}15.\ (=\mathrm{O}) = 1{,}15;\ \mathrm{C} = 1{,}54.$$

Iodo-succinimide :

```
       H   O
       |   ‖
   H — C — C╲
       |     >NI
   H — C — C╱
       |   ‖
       H   O
```

Décrite généralement comme appartenant à la classe pyramidale-ditétragonale (C_{4v}). Les mesures par rayons X montrent qu'en réalité elle appartient à la classe pyramidale tétragonale (C_4). En outre, la maille réelle et celle que choisissent les cristallographes ne sont pas les mêmes, bien qu'elles soient de même volume. On a

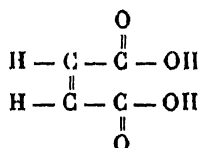
$$a : c = \frac{a_0}{\sqrt{2}} : 2c_0,$$

$\frac{a_0}{c_0}$ étant le rapport des axes donné par les cristallographes. Réseau

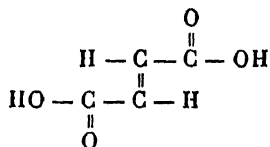
de Bravais Γ_t; groupe de recouvrements C_4^2 ou C_4^4 (formes énantiomorphes). Comme elle doit être optiquement active si elle appartient à la classe C, elle a été examinée par Dr Tutton qui a trouvé des marques évidentes d'activité optique. Dr Tutton a mesuré à nouveau et très soigneusement le rapport des axes, la densité et les indices de réfraction.

Quatre molécules asymétriques par maille. La structure réelle n'a pas encore été déterminée. (L'étude de photographies de Laue est en cours.)

Acide maléique :

```
              O
              ‖
H — C — C — OH
    ‖
H — C — C — OH
              ‖
              O
```

(monoclinique prismatique). Γ_m; C_{2h}^5; 4 molécules asymétriques par maille. Décrite généralement par les chimistes comme possédant un plan de symétrie. Cette symétrie moléculaire n'existe cependant pas dans l'état solide. (Diffère de l'acide succinique, bien que les anhydrides succinique et maléique soient isomorphes.)

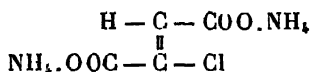
Acide fumarique :

```
                O
                ‖
      H — C — C — OH
          ‖
HO — C — C — H
     ‖
     O
```

Mesures cristallographiques faites pour la première fois. Les cristaux développés n'ont qu'une face qui est aussi un excellent plan de clivage; dans une direction à peu près perpendiculaire, se trouve un second plan de clivage. Macles intéressantes et bien développées; en réalité, les mesures ont été faites sur un cristal maclé, parce qu'il était impossible de trouver des cristaux simples. La maille est *triclinique* (pseudo-orthorhombique) :

$$a : b : c = 0,504 : 1 : 0,413,$$
$$\alpha = 90°40', \quad \beta = 88°30', \quad \gamma = 89°48';$$
$$a = 7,56\,\text{Å}; \quad b = 15,00, \quad c = 6,20.$$

Il y a 6 molécules par maille. Par suite, la molécule cristalline doit être formée par la réunion de trois (ou peut-être six) molécules simples. Dans la solution, une dissociation se produit probablement presque spontanément. Quoi qu'il en soit, la symétrie centrée attribuée par les chimistes à la molécule de l'acide fumarique n'existe pas dans l'état solide.

Chlorfumarate diammonique :

$$\begin{array}{rcl} H - & C & - COO.NH_4 \\ & \| & \\ NH_4.OOC - & C & - Cl \end{array}$$

Monoclinique prismatique. Γ_m; C_{2h}^2; 2 mol : maille. Ou bien la molécule possède une symétrie d'ordre 2 (plan ou centre), ce qui est presque inconcevable; ou bien la classe *n'est pas* prismatique. Les rayons X ne permettent pas de décider entre les deux hypothèses; en aucun cas, il n'y a d'association de molécules.

CRISTAUX ORGANIQUES LISTE GÉNÉRALE;

PAR M W T. ASTBURY.

1. **Composés à longue chaîne** DE BROGLIE et FRIEDEL, *C. R*, 176, 1923, p. 738, S-H. PIPER et E.-N. GRINDLEY, *Proc. Physic. Soc.*, 35, 1923, p. 269; A. MULLER, *Trans. Chem Soc.*, 123, 1923, p 2043; G SHEARER, *Trans. Chem. Soc*, 123, 1923, p. 3152; A. MULLER et G. SHEARER, *Trans Chem Soc*, 123, 1923, p. 3156 — *Voir* Chemical Society Report on Cristallography, 1923. *Voir* tables précédentes.

2. **Hexaméthylène-Tétramine** R.-G. DICKINSON et A-C. RAYMOND, *J. Amer. Chem Soc*, 45, 1923, p 22, H.-W. GONELL et H. MARK, *Z. Physikal. Chem*, 107, 1923, p. 181. *Voir* aussi, Chemical Society Report on Cristallography, 1923. Molécules tétraédriques. Arrangement des molécules démontré dans le travail (*loc. cit.*). Les quatre atomes N sont équivalents, de même les six atomes C.

3. **Anthracène** : W.-H. BRAGG, *Proc. Physical Soc.*, 35, 1923, p. 167. *Voir* aussi Report on Cristallography, 1923.

4. **Acides tartrique et racémique** : W.-T. ASTBURY, *Proc. Roy. Soc.*, A., 102, 1923, p. 506, et 104, p. 219. *Voir* Report on Cristallography 1922 et 1923. Bien que certaines considérations d'ordre spéculatif aient été nécessaires pour l'établissement des structures assignées, celles-ci sont probablement voisines de la réalité.

5. **Urée** : H. Mark et K. Weissenberg, *Z. Physik.*, 16, 1923, p. 1. *Voir* Report on Cristallography, 1923. Chaque molécule est symétrique par rapport à deux plans rectangulaires.

6. **Pentaérythritol** : H Mark et K. Weissenberg, *Z. Physik.*, 17, 1923, p. 301. *Voir* Report on Cr stallography, 1923. Chaque molécule est symétrique par rapport à quatre plans qui se coupent suivant un axe d'ordre quatre — N. B. Les liaisons de valence de l'atome de carbone central sont dirigées vers les sommets d'un carré.

7. **Acétate basique de béryllium** : *Voir* Presidential Address to B. A. Meeting, Section A, at Toronto, 1924. Chaque molécule a la symétrie de trois axes ternaires et de deux axes binaires.

8. **Pivalate basique de béryllium** : W.-T. Astbury, *inédit*. Structure analogue à la précédente, mais monoclinique. Les molécules sont asymétriques ou possèdent un axe binaire ou un centre, suivant que les cristaux sont monocliniques domatiques ou monocliniques prismatiques. Ce point n'est pas encore établi. Le réseau est à faces centrées, 8 molécules par maille Structure voisine de celle du diamant; groupe de recouvrements

$$C_s^4 \text{ ou } C_{2h}^6 . a = 19,28;\ b = 12,36,\ c = 35,36$$

Les considérations d'ordre chimique rendent peu probable l'existence d'un centre ou d'un axe binaire.

9. **Isobutyrate basique de béryllium** : *Inédit*. Apparemment anorthique (mais pseudo-monoclinique), avec 4 molécules par maille, indiquant une association de deux molécules asymétriques.

10. **Acide oxalique** : H. Hoffmann et H. Mark, *Z. Physikal. Chem.*, 111, 1924, p. 321. L'acide oxalique est rhombique bipyramidal, 4 molécules par maille. Axes 6,46; 7,79, 6,02. Groupe de recouvrements Q_h^{1b}. Les molécules ont la symétrie centrée. Dans la forme à 2 H^2O les molécules ont encore la symétrie centrée et apparemment les 2 H^2O font partie de la molécule. Le groupe de recouvrements est C_{2h}^5. Deux molécules par maille. Axes : 6,05; 3,57; 11,9.

11. **Graphite** : O. Hassel et H. Mark, *Zeit. Physik.*, 25, 1924, p. 317; J.-D. Bernal, *Proc. Roy. Soc*, 106, A, 1924, p. 749.

12. **Benzène** : Clichés obtenus par la méthode des poudres, par E.-B. Eastman (*J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 917), en bon accord avec les clichés de B. Broome (*Physikal. Zeit.*, 24, 1923, p. 124). Les clichés obtenus par la méthode de rotation (H. Mark, *Ber. d. Deut. Chem. Ges*, 57, 1924, p. 1826) donnent pour les trois axes 6,9; 9,7 et 7,4 (rhombique bipyramidal). Groupe de recouvrements Q_h^{16}, Q_h^{1b} ou Q_h^{11} avec 4 molécules de C^6H^6 par maille. On attribue aux molécules la symétrie centrée. Dans le même mémoire sont étudiés :

13. $C^6 Cl^6$ et $C^6 Br^6$: Molécules à symétrie centrée. Monoclinique prismatique; 2 molécules par maille. Groupe de recouvrements C_{2h}^5.

14. **Monométhylurée** : Rhombique bisphénoïdal, Q ; 4 molécules par maille. Chaque molécule asymétrique [CO (NH^2) NH.CH^3].

15. **Diméthylurée symétrique** : Rhombique pyramidal, C_{2v}^1; axes : 4,53, 10,9, 5,14. Deux molécules par maille. Molécules symétriques par rapport à un plan comme pour l'urée. La diphénylurée symétrique, la diphénylthiourée et la tétraphénylurée sont toutes rhombiques bipyramidales et sont très similaires; la maille contient 4 molécules.

16. Cl^4 : Apparemment cubes simples ($a = 5,81$). T_d^1. Chaque molécule est un tétraèdre. CBr^4 est similaire.

17. CBr^4 : Forme monoclinique. Axes : 12,10; 3,41; 10,20. $\beta = 125^o, 3'$; Huit molécules de CBr^4 par maille. C_{2h}^4 ou C_{2h}^6. L'auteur conclut que les molécules cristallines sont C^2Br^8, ce qui explique la transformation de la forme cubique en forme monoclinique par une déformation mutuelle de deux CBr^4.

18. *a.* **Acétaldéhyde-ammoniaque** et *b.* **Méta-acétaldéhyde** : O. Hassel et H. Mark, *Z. Physikal. Chem.*, 111, 1924, p. 357.

a. La maille contient 6 molécules d'acétaldéhyde-ammoniaque qui peuvent être arrangées de façon à présenter une relation géométrique entre les groupes aldéhydes à l'intérieur de la molécule cristalline. Les auteurs voient ici une preuve d'une tendance à la polymérisation.

b. Par maille (tétragonale centrée), 8 molécules dont 4 au plus se réunissent pour former la molécule cristalline. Par suite, la molécule ne peut être plus que tétramérique.

La plupart des cristaux organiques mentionnés ci-dessus ont été analysés par la méthode indiquée dans *Tabulated Data fort he Examination of the* 230 *Space-Groups by Homogeneous X-rays* (W.-T. Astbury and K. Yardley, *Phil. Trans. Roy. Soc*, 224, A., 1924, p. 221). Le groupe de recouvrements a d'abord été déterminé au moyen des espacements anormaux; du nombre des molécules par maille, on déduisait ensuite la symétrie moléculaire possible. Ces tables trouvent une application pratique immédiate dans l'étude de la structure des cristaux et des molécules organiques.

L'ANALYSE

DES

STRUCTURES CRISTALLINES

PAR LES RAYONS X

SES RAPPORTS AVEC LA CONSTITUTION CHIMIQUE

PAR SIR W. L. BRAGG

---

1. L'étude des structures cristallines par le moyen des rayons X, commencée il y a douze ans, a permis l'examen d'un très grand nombre de cristaux. Les premiers soumis à l'analyse étaient d'une nature très simple; puis les progrès de la technique et l'expérience acquise permirent d'aborder l'étude de structures beaucoup plus complexes, de sorte que, à l'heure actuelle, on peut dire qu'il est possible d'obtenir des renseignements importants sur tout composé chimique qui se présente sous forme cristalline. Pour les cristaux simples, les résultats obtenus s'imposent avec une évidence telle qu'on ne peut guère mettre en doute les structures assignées. L'analyse des cristaux complexes est plus difficile et la part des considérations spéculatives y devient plus importante. En effet, les lois de la diffraction des rayons X par les cristaux ne sont pas suffisamment connues pour qu'on puisse, par le seul secours des rayons X, fixer la position de tous les atomes. On doit conjecturer celle-ci en employant des raisonnements basés sur la constitution chimique, sur des considérations de dimension, etc. Pour discuter la portée des résultats que fournissent les rayons X, il est important de préciser jusqu'à quel point ils sont décisifs et dans quel cas ils ne fournissent jusqu'à présent que d'utiles indications. Je m'y efforcerai dans ce rapport et j'examinerai

par quelles considérations on peut, si c'est nécessaire, compléter les renseignements obtenus.

2. *L'analyse par les rayons X.* — L'analyse par les rayons X permet d'étudier, d'une façon précise, la symétrie du cristal. Celui-ci peut être considéré comme un « motif » répété indéfiniment et régulièrement dans l'espace, à la manière des dessins qui, sur certains papiers peints, se répètent dans les deux dimensions. Un tel motif ou « période cristalline » a un certain type de symétrie. Dans le cristal existe une distribution spatiale d'axes de rotation, d'axes hélicoïdaux, de plans de symétrie, de plans de symétrie translatoires, d'axes de rotation alterne, de centres de symétrie, et la transformation correspondant à chacun de ces éléments de symétrie remplace la configuration primitive par une configuration identique.

L'étude de ces éléments de symétrie est l'objet de la cristallographie mathématique. Les travaux de Fedorov, Schönflies et Barlow ont montré, longtemps avant les premières analyses cristallines, qu'il y a 230 façons de distribuer dans l'espace les axes plans et centres d'une période cristalline. Ce nombre de « groupes de recouvrements » est obtenu par des considérations géométriques absolument indépendantes de l'analyse des cristaux.

En examinant par les rayons X un cristal d'une classe déterminée, on peut, dans la plupart des cas, trouver son groupe de recouvrements, déterminer l'arrangement de ses éléments de symétrie et mesurer les dimensions de cette charpente d'axes, de plans et de centres, base de toute la structure. A cet effet, Niggli (1), Wyckoff (2). Astbury et Yardley (3) ont donné des règles complètes. De même qu'en observant la forme extérieure et les propriétés d'un cristal, le cristallographe détermine sa classe de symétrie parmi les 32 possibles, de même le physicien peut, grâce aux rayons X, étendre la classification aux 230 groupes de recouvrements.

---

(1) P. Niggli, *Geometrische Kristallographie des Diskontinuums.*

(2) R.-W.-G. Wyckoff, *The analytical expression of the results of the Theory of Space-Groups.*

(3) W.-T. Astbury et Kathleen Yardley, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, vol. 224, p. 221.

Dans un arrangement cristallin quelconque, on peut ainsi toujours extraire une unité asymétrique ultime caractérisant le milieu cristallin tout entier. Celle-ci, convenablement placée par rapport aux éléments de symétrie et soumise aux transformations du groupe de recouvrements, reproduit la structure cristalline complète, comme dans le kaléidoscope les multiples réflexions par les miroirs, transforment une collection de petits objets en une configuration régulière. La densité du cristal étant connue, on peut déterminer le nombre de molécules contenues dans un volume déterminé. En particulier, on peut trouver la grandeur de l'unité asymétrique ultime. Il est important de souligner que celle-ci peut être la molécule chimique, un ensemble de molécules, ou une partie d'une molécule qui possède certains éléments de symétrie. On connaît des exemples de chaque cas. La relation entre la période cristalline et la molécule chimique est souvent très complexe. Dans certains sels inorganiques, la symétrie est tellement élevée qu'il n'y a pas d'indice d'un groupement des atomes en molécules.

On peut aussi considérer le milieu cristallin comme un ensemble de cellules parallélépipédiques, identiques en configuration et en orientation. En empilant ces cellules les unes sur les autres, on reconstitue le cristal. Une série de telles cellules s'appelle un réseau cristallin : les cellules en sont les mailles. L'emploi des rayons X permet de trouver le nombre de molécules que contient la maille. Dans l'étude d'un nouveau cristal, la première détermination à faire est celle des dimensions du réseau. Dans un cristal doué de symétrie, la maille contient plusieurs unités asymétriques ultimes et, dans tous les cas, un nombre entier de molécules chimiques.

La détermination du groupe de recouvrements se fait en mesurant par les rayons X et pour différents types de plans l'espacement des plans consécutifs parallèles. Les angles pour lesquels les spectres de rayons X apparaissent sont fonctions de l'espacement; il est toujours possible de déterminer celui-ci, même si certains ordres de réflexion, trop faibles, échappent à l'observation. Chaque groupe de recouvrements est caractérisé par certaines relations entre les espacements correspondant à des directions différentes. L'espacement est celui du réseau du cristal ou un

de ses sous-multiples. L'examen d'un nombre suffisant de faces détermine sans ambiguïté le groupe de recouvrements ou réduit le nombre des cas possibles à quelques-uns entre lesquels d'autres considérations permettront de choisir.

Les indications que donnent les rayons X sur le groupe de recouvrements et sur le nombre de molécules contenues dans la maille n'admettent qu'une seule interprétation. Pour déterminer la structure du cristal, il reste à découvrir l'arrangement des atomes dans la maille. Dans ce second stade de l'analyse, il n'y a plus de règles définies. La recherche de la structure qui explique les faits de la façon la plus satisfaisante est une œuvre de jugement. Naturellement, l'arrangement des atomes doit être compatible avec le groupe de recouvrements. Cette considération limite souvent les positions possibles à certains plans, à certaines lignes ou même à certains points lorsque la maille contient un petit nombre d'atomes, et que la symétrie est élevée. Mais, sauf dans les cristaux les plus simples, il reste pour l'atome une série de positions possibles, toutes compatibles avec le groupe de recouvrements.

Les deux procédés les plus importants qui permettent de déterminer les positions des atomes sont basés sur l'observation des intensités des spectres et sur des considérations de dimension.

3. Pour différentes faces du cristal, comparons les intensités des rayons X réfléchis, de divers ordres; on trouve qu'elles sont très différentes. En général, l'intensité décroît quand augmente l'angle sous lequel le rayonnement est diffracté. D'autre part, les intensités, rangées par ordre d'angles croissants, varient d'une manière très irrégulière, sauf dans les cristaux les plus simples. L'intensité dépend de la structure des plans réfléchissants. Bornons-nous d'abord à comparer les spectres du premier ordre; les spectres les plus intenses proviennent des plans parallèles où le rayonnement X est diffusé par des atomes répartis d'une façon très dense, l'espace intermédiaire contenant des atomes légers ou peu nombreux. Il y a des plans donnant des spectres intenses et des plans donnant des spectres faibles. En première approximation, le pouvoir diffractant d'un atome est proportionnel à son nombre atomique et la résultante des ondes

diffusées par les différents atomes peut être déduite de la loi des interférences. En appliquant celle-ci, on peut calculer un certain facteur égal au rapport entre l'amplitude de l'onde diffractée par l'arrangement étudié et l'amplitude de l'onde qui serait diffractée par un arrangement idéal où tous les atomes seraient en phase. On essaie divers arrangements d'atomes en vue d'obtenir des variations parallèles du facteur calculé et des intensités réfléchies observées, car une réflexion faible doit être expliquée par un facteur correspondant petit. Pour les réflexions d'ordre inférieur, une légère variation de la position de l'atome influe peu sur l'intensité calculée; par suite, les réflexions d'ordre petit sont d'importance prépondérante pour la détermination de l'arrangement approximatif des atomes. Après avoir obtenu une disposition rendant compte des réflexions de premier ordre, on la modifie en donnant de légers déplacements aux atomes jusqu'à ce qu'on parvienne à expliquer les ordres supérieurs; ceux-ci sont plus affectés par les déplacements que les ordres petits et constituent, par suite, un critérium d'estimation plus sensible. Dans le cas d'un cristal complexe, la difficulté est grande par suite des nombreux mouvements possibles de l'atome; en d'autres termes, il y a un grand nombre de « paramètres variables » qui affectent simultanément l'intensité calculée. Les artifices divers permettant de tourner la difficulté ne peuvent être décrits ici.

La mesure des intensités a été d'importance beaucoup plus grande pour les cristaux inorganiques que pour les cristaux organiques; le raison en est très intéressante. Si le poids atomique d'un des atomes de la molécule est beaucoup plus élevé que celui des autres atomes, son effet est prédominant et l'étude du spectre indique rapidement sa position. Dans le cas des substances inorganiques, on peut souvent obtenir une série de cristaux isomorphes. Par exemple, $KMnO^4$ et $BaSO^4$ sont isomorphes; le premier conviendra pour l'étude de la structure des groupes acides, le dernier pour l'étude de l'arrangement des atomes métalliques. $(NH^4)^2SO^4$ et Rb^2SO^4 sont isomorphes; celui-ci décèlera la position des ions métalliques, celui-là la position du groupe SO^4. Dans la plupart des substances inorganiques, on trouve quelque atome lourd dont l'influence sur les rayons X est tellement prédominante qu'elle fournit un point de repère pour chaque molécule

simplifiant ainsi l'analyse. Par contre, dans le cristal organique, composé de carbone, oxygène et azote (nous pouvons négliger l'atome d'hydrogène si léger qu'il ne peut influencer les rayons X) ces points de repère n'existent pas.

Les plans sont d'une structure très complexe et contiennent des atomes dont les effets sur les rayons X sont presque identiques; il est donc très difficile d'utiliser l'intensité de la réflexion pour la détermination de la position des atomes.

En résumé, l'examen des intensités fournit une puissante méthode d'analyse qui a conduit à des résultats précis en ce qui concerne des cristaux inorganiques très complexes. Cette méthode pourra se développer encore quand les lois de la diffraction seront mieux connues, de sorte qu'on peut espérer être bientôt en état d'analyser un sel inorganique quelconque. Jusqu'à présent, il a été difficile d'appliquer cette méthode aux cristaux organiques parce que ceux-ci sont trop complexes et parce que leurs atomes diffusent les rayons X à peu près de la même façon.

4. Les considérations de dimension jouent un rôle important en analyse. Ici encore, nous trouvons un contraste entre l'application aux cristaux typiques organiques et inorganiques. Pour les sels inorganiques, on suppose que les forces de cohésion du cristal sont des attractions électrostatiques entre ions de charges opposées. Dans le chlorure de potassium, par exemple, le cation et l'anion s'attirent en vertu de ces charges; mais quand leur distance devient inférieure à une certaine limite, il naît une force de répulsion qui augmente très rapidement quand la distance diminue et qui, à une distance déterminée, équilibre la force attractive. Le travail classique de Born et Landé était basé sur des modèles atomiques de ce type; le potentiel d'un réseau tel que celui de KCl était exprimé par une formule $-\frac{a}{r}+\frac{b}{r^n}$ où le premier terme était dû à l'attraction électrostatique, le second aux forces de répulsion. En considérant la compressibilité du cristal, ils trouvèrent que n devait valoir approximativement 9, de sorte que la force de répulsion varie à peu près comme l'inverse d'une dixième puissance. Une hypothèse fondamentale de ce travail est que l'ion peut être considéré comme possédant la

symétrie sphérique, le potentiel mutuel de deux ions étant fonction de la distance seule. Les ions du potassium et du chlore doivent être semblables à l'argon quant à la configuration de leurs orbites électroniques; on peut présumer que, dans l'énergie potentielle mutuelle de deux atomes, la part due à la configuration électronique doit être du même type dans les ions de potassium et de chlore que dans l'atome d'argon. Wasastjerna [1], partant de cette idée, a tenté de calculer *la distance entre atomes dans les cristaux du type du chlorure de potassium à partir des viscosités et des équations d'état des gaz nobles.* Bien que les développements fussent sujets à la critique, les résultats étaient d'un ordre de grandeur convenable. Récemment, le sujet a été repris d'une manière plus complète par J.-E. Jones [2] qui a obtenu des résultats du plus haut intérêt. L'énergie potentielle mutuelle de deux atomes d'argon est donné par l'expression simple $\frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m}$. En donnant aux constantes des valeurs convenables, Jones trouve qu'un seul et même modèle explique les propriétés de l'argon gazeux et donne des valeurs exactes pour la distance interatomique dans l'argon cristallisé et aussi dans le chlorure de potassium et le sulfure de calcium dont les ions sont semblables à l'atome d'argon. On trouve aussi un accord satisfaisant avec la compressibilité du chlorure de potassium.

Tous ces résultats mettent en évidence le fait que la force de répulsion varie en raison inverse d'une puissance élevée de la distance interatomique. Par suite, bien que les forces d'attraction des ions puissent varier considérablement, la distance entre centres atomiques pour laquelle elles sont équilibrées par les forces de répulsion varie très peu. Ainsi, d'après les calculs de Jones, si la force de répulsion varie comme $\frac{1}{r^{15}}$, la distance interatomique varie seulement de 5 pour 100 quand les forces d'attraction sont doublées. En fait, nous pouvons considérer les ions comme des sphères élastiques de grandeur déterminée, mais qui cèdent quelque peu aux forces de compression.

---

[1] J.-A. Wasastjerna, *On the Radii of Ions. Soc Scient. Fenn. Comm. Phys. Math.*, I, 38, 1923.

[2] J.-E. Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A, vol. 106, p 441, 463, 709.

Nous voyons en ceci la raison de la loi d'additivité à laquelle satisfont les distances interatomiques dans les cristaux. Dans les sels inorganiques simples, la distance entre les centres atomiques peut être exprimée par une somme de deux quantités caractérisant respectivement les deux atomes. Cette loi additive n'est qu'approchée, mais est d'une exactitude suffisante pour être du plus grand secours dans l'analyse des cristaux par les rayons X. Les atomes peuvent être représentés par des sphères de rayons convenables; on obtient un modèle du cristal en les empilant d'une manière qui rappelle les modèles de Pope et Barlow, bien que les dimensions des sphères soient entièrement différentes de celles qu'introduit la théorie du volume de valence. En 1920 (¹), j'ai attiré l'attention sur cette loi additive et j'ai assigné aux atomes une série de rayons tels que la somme de deux rayons atomiques fournit la distance interatomique observée. Ce Mémoire a été critiqué d'une part, parce que les progrès dans la connaissance des structures cristallines ont montré des écarts par rapport à la loi (²); d'autre part, parce que les rayons indiqués n'étaient pas en accord avec les théories de la structure atomique (³). Ces critiques étaient justifiées; mais la loi d'additivité est valable pour un nombre de composés tellement grand que je la considère comme une aide très utile en analyse. Néanmoins, les rayons atomiques indiqués dans mon Mémoire seraient beaucoup plus utiles s'ils étaient modifiés de façon à satisfaire aux théories de la constitution atomique. C'est ce qu'on peut faire aisément et la loi d'additivité est encore vérifiée.

Dans la plupart des cas, les atomes voisins dans le cristal sont des ions positifs et négatifs. Si une série de nombres additionnés entre eux donnent les distances interatomiques observées, il en sera de même de la série obtenue en ajoutant une même quantité x aux rayons des ions positifs et en retranchant x des rayons des ions négatifs, ainsi qu'il a été indiqué par Davey dans le Mémoire mentionné plus haut. Les rayons réels des ions sont donc indéterminés et il faut chercher quelque moyen de choisir la série la plus convenable.

(¹) *Phil. Mag.*, vol. 11, august 1920, p. 169.
(²) A.-W.-G. Wyckoff, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, vol. 9, 1923, p. 33.
(³) W.-P. Davey, *Phys. Rev. N. S.*, vol. 18, august 1921.

Dans mon Mémoire, j'ai considéré le domaine d'un ion positif tel que K comme beaucoup plus grand que celui de l'ion négatif Cl, la somme des deux rayons donnant la distance interatomique de KCl. En réalité, il faut s'attendre à ce que l'ion potassium soit plus petit que l'ion chlore car une charge nucléaire plus élevée dans le premier cas que dans le second est en présence de la même configuration électronique. Les faibles valeurs attribuées à l'ion négatif, sur le caractère artificiel desquelles j'avais attiré l'attention dans mon Mémoire, ont été données pour rendre valable la loi d'additivité au voisinage d'atomes électronégatifs tels que le carbone et l'oxygène dans le groupe CO^3; mais il n'est guère douteux que cette extension soit peu légitime et il est préférable de l'abandonner.

Pour obtenir une série de nombres en meilleur accord avec les théories atomiques, Davey donne la même grandeur aux deux ions. Wasastjerna (*loc. cit.*) indique pour les rayons une série de valeurs où l'ion positif est plus petit que l'ion négatif correspondant, et j'incline à les considérer comme les plus convenables. Soulignons que l'attribution d'un rayon à un ion est très artificielle et doit être considérée simplement comme un instrument d'analyse permettant d'apprécier approximativement la distance à laquelle deux ions peuvent s'approcher. En réalité, il est presque certain que les orbites électroniques sont confinées dans un volume beaucoup plus petit que la sphère d'influence donnée par les rayons ioniques et que, dans le cas d'un cristal tel que KCl, il existe entre cette sphère et les orbites électroniques extérieures un grand intervalle d'environ 1 angstrom. Nous donnons ci-après une série de valeurs pour les rayons ioniques. Les modèles illustrant ce rapport sont construits d'après ces nombres (*fig.* 1 et *fig.* 2).

Domaines ioniques.

(Rayons exprimés en angstroms)

Ions monovalents.				Ions divalents			
Li^+ . .	0,79			Be^{++} .	?		
Na^+.	1,04	F^-....	1,32	Mg^{++}..	0,76	O^{--}...	1,34
K^+....	1,36	Cl^-...	1,78	Ca^{++}...	1,05	S^{--}...	1,73
Rb^+ ..	1,51	Br^- ..	1,94	Sr^{++}...	1,21	Se^{--}..	1,90
Cs^+...	1,68	I^-...	2,17	Ba^{++} ..	1,41	Te^{--}..	
NH_4^+.	1,47			Zn^{++} ..	0,61		
Tl^+...	1,51			Cd^{++}..	1.02		
Cu^+. .	0,67			Fe^{++}...	0,70		
Ag^+..	1,07			Mn^{++}...	0,77		
				Pb^{++}...	1,24		

Domaines d'ions négatifs complexes. — CO_3^{--} et NO_3^-. Trois sphères sécantes de rayon 1,34 Å centrées aux sommets d'un triangle équilatéral dont le côté mesure 2,16 Å. La distance entre l'atome O et les atomes C ou N vaut 1,25 Å.

SO_4^{--}. Quatre sphères de rayon 1,34 Å centrées aux sommets d'un tétraèdre dont le côté vaut 2,6 Å. La distance entre les atomes S et O est 1,6 Å. Les dimensions d'ions, tels que ClO_4^-, MnO_4^-, CrO_4^{--}, etc., ne peuvent différer beaucoup de celles de SO_4^{--}; en effet, les perchlorates, manganates, chromates sont isomorphes des sulfates et possèdent des volumes moléculaires voisins.

Quand on analyse un cristal complexe. les configurations atomiques possibles sont en tel nombre qu'il est presque impossible de les essayer toutes, à moins qu'il n'existe des indices de l'arrangement approximatif. En assignant aux ions les dimensions indiquées, on peut construire un modèle où les atomes sont représentés par des sphères placées les unes à côté des autres. Cela limite les possibilités et donne au chercheur une base d'opération. Dans un cristal de quelque complexité, on n'a pas affaire à des ions simples tels que K^+ ou Cl^-. Il faut introduire dans la structure des groupes tels que NO_3^-, CO_3^{--}, SO_4^{--}, ClO_3^-.

D'après les mêmes principes, on peut construire des modèles de ces ions, si l'on a analysé un cristal qui les contient; ces modèles

peuvent alors servir à analyser d'autres cristaux. Les modèles qui illustrent ce rapport ont été construits à l'échelle de 1cm par Angström. Les groupes CO^{3---} et SO^{4--} serviront d'exemples pour ce qui a été dit. Il serait possible de construire de la même manière des modèles représentant d'autres radicaux acides et des groupes tels que OH^{-}, $H^{2}O$ (eau de cristallisation), etc.

Wyckoff (*loc. cit.*) donne une liste de cristaux en indiquant ceux pour lesquels la loi d'additivité se vérifie et ceux pour lesquels elle ne se vérifie pas. L'étude de cette liste est très instructive. Il est clair que la loi ne peut pas s'étendre aux éléments : elle ne s'applique qu'aux composés. Si nous nous bornons à ceux-ci, nous voyons que les plus grands écarts sont d'environ 0,2 à 0,3 Å et qu'il n'y en a qu'une demi-douzaine sur une liste de 80 composés. Évidemment, ces écarts sont suffisants pour montrer que la loi d'additivité est simplement une approximation empirique; néanmoins, ils n'ont aucune importance pour la construction des modèles. A l'échelle de 1cm par angström, les ions sont représentés par des sphères de plusieurs centimètres et les dimensions de la maille sont encore plus grandes. Dans le modèle ainsi construit, une irrégularité de 1mm ou 2mm dans les dimensions de l'atome n'a que peu d'importance. En employant pour les ions et les radicaux des modèles de bois ou de plâtre, on peut aborder l'étude de cristaux dont l'analyse aurait été extrêmement difficile en l'absence de modèle.

La question se présente sous un aspect nouveau quand on passe des cristaux inorganiques composés d'ions aux cristaux dont la liaison est du type homopolaire. Probablement, il existe ici aussi une distance interatomique définie qui caractérise l'union homopolaire de deux atomes donnés mais les rares cas où l'on a pu mesurer cette distance montrent qu'elle est beaucoup plus petite que la somme des rayons ioniques. Ceci correspond à la contraction de la structure atomique qui est supposée se produire dans la liaison homopolaire. De plus, les liaisons sont probablement de nature directionnelle et leur nombre est limité par les lois de la valence.

La structure des cristaux organiques fait l'objet d'un rapport de W.-H. Bragg. On doit supposer que ces cristaux consistent

en molécules qui possèdent en elles-mêmes une rigidité due à ce type de liaison atomique, en opposition aux assemblages d'ions dans le cristal inorganique. Les molécules rigides, de grandeur définie, sont alors liées les unes aux autres par des forces secondaires beaucoup plus faibles. Les progrès dans l'étude des cristaux organiques ont été obtenus principalement en supposant cette rigidité de structure et en mesurant les différences de dimension et de symétrie de la molécule produites par l'addition de plusieurs atomes. Le cristal organique est trop complexe pour qu'on ait pu jusqu'à présent fixer la position de tous les atomes par l'analyse directe au moyen des rayons X (1). Dans l'établissement des structures, on a utilisé les modèles de la stéréochimie; celle-ci fournit une explication si naturelle des relations entre les cristaux que les résultats fournis par les rayons X doivent être regardés comme une confirmation indépendante de leur exactitude.

Le premier pas dans l'étude de la structure des cristaux aromatiques fut la découverte par W.-H. Bragg, des relations entre les structures de la naphtaline et de l'anthracène; ces deux substances forment des cristaux monocliniques dont la maille contient deux molécules. Les côtés de la maille parallèles aux axes a et b, et l'angle γ formé par ces axes sont pratiquement les mêmes pour les deux cristaux, mais le côté de la maille parallèle à l'axe c est plus grand de 2,5 Å dans le cas de l'anthracène; c'est exactement la largeur de l'anneau de six atomes de carbone qui apparaît d'une façon si évidente dans la structure du diamant. Puisque la naphtaline et l'anthracène consistent respectivement en deux et trois anneaux benzéniques, on doit conclure à un arrangement des molécules dont le grand axe est parallèle à l'axe c commun des deux formes cristallines. Le cristal est formé d'anneaux benzéniques doubles ou triples se succédant obliquement en couches parallèles au clivage (001). Les molécules paraissent adhérer fortement par les hydrogènes α et pouvoir être facilement séparées quand les hydrogènes β sont en contact. Des structures

(1) H. Mark (*Ber. d. Deuts. Chem. Ges.*, Heft 10, S. 1820, sept. 1924) donne une analyse directe des structures de CBr^4 et CI^4; la molécule est un arrangement tétraédrique des halogènes autour de l'atome de carbone.

ont été suggérées pour des composés où des groupes sont substitués à l'hydrogène dans les anneaux du benzène ou de la naphtaline ; elles sont basées sur les dimensions de l'anneau benzénique qui trouvent ainsi une confirmation.

Une autre méthode de recherche a pris naissance par la découverte d'un procédé relatif aux composés à longues chaînes de carbone. Dans les acides gras, on a trouvé que ces chaînes tendent à se réunir en couches formées par des molécules placées côte à côte de telle sorte que leurs grands axes sont presque perpendiculaires à la couche. Les pellicules superficielles étudiées par Langmuir sont un exemple de couche monomoléculaire où cela a lieu. Dans une pellicule de ces substances étendue sur une plaque, il y a vraisemblablement un grand nombre de ces couches approximativement parallèles à la surface. L'espacement de ces couches peut être mesuré d'une façon précise par les rayons X (1) (2). Une série étendue de mesures, publiée par Muller et Shearer (3) montre comment l'espacement varie avec la constitution chimique. On ne sait pas encore si les molécules ont leur grand axe perpendiculaire à la couche ou si elles sont obliques comme dans l'anthracène. Jusqu'à ce que ce point soit élucidé, la signification exacte des espacements n'est pas claire mais la précision avec laquelle on peut mesurer l'accroissement d'espacement, produit par l'addition d'un carbone à la chaîne, ne laisse rien à désirer.

En résumé, nous pouvons dire que les considérations de dimension jouent un rôle important dans l'analyse de n'importe quel type de cristal. Dans le cristal inorganique composé d'ions, on peut, à chacun de ceux-ci, associer une sphère d'influence ; le cristal peut être représenté par un empilement de telles sphères. Celles-ci n'ont pas un volume absolument constant, mais doivent être considérées comme légèrement compressibles. On peut se représenter des ions complexes tels que NO^{3-}, CO^{3--}, SO^{4--} en réunissant des groupes de sphères, la forme de chaque groupe étant déterminée d'abord en analysant par les rayons X un cristal qui le contient. Ces modèles d'ions peuvent être utilisés comme point

(1) De Broglie, *C. R.*, t 176, 1923, p. 738.

(2) Piper et Grindley, *Proc. Phys. Soc.*, t. 35, 1923, p. 269.

(3) *Transactions Chem. Soc.*, vol. 123, 1923, p. 2053, 3152, 3156.

de départ de l'analyse dans la construction de modèles de structures cristallines interprétatifs des résultats fournis par les rayons X. Ceux-ci doivent être les arbitres ultimes dans la recherche des positions des atomes. Dans le cas de la molécule organique où prédomine la liaison homopolaire, les progrès dans l'analyse cristalline sont dus presque entièrement à l'examen des dimensions moléculaires. On étudie l'effet sur la structure cristalline d'un accroissement de la molécule, les formules stéréochimiques étant supposées correctes.

Dans les sels inorganiques, il n'y a pas d'indice de l'existence individuelle de la molécule. L'ion positif est entouré d'ions négatifs, l'ion négatif d'ions positifs. Parfois, la symétrie de la position de l'ion est telle qu'il est relié de la même façon à plusieurs ions de charge opposée. Dans le cristal organique, la molécule est définie. L'atome est lié d'une manière asymétrique à d'autres atomes; par suite, il ne peut occuper une position de symétrie élevée dans le cristal où plusieurs autres molécules lui sont également rattachées.

5. *La structure des éléments électronégatifs.* — La majorité des éléments sont métalliques et cristallisent suivant une des trois formes simples : assemblage cubique compact, assemblage hexagonal compact, réseau de cubes centrés. Dans certains cas, la structure est légèrement déformée par rapport aux précédentes.

Les éléments non métalliques forment des cristaux plus complexes : on n'en a analysé qu'un petit nombre. L'arrangement du carbone dans le diamant se retrouve dans le silicium, le germanium et l'étain. Les formes rhomboédriques de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth ont été analysées; le phosphore cubique ne l'a pas encore été. Récemment, ont été étudiées les modifications trigonales du sélénium et du tellure. La structure de ces éléments électronégatifs est intéressante parce que certaines liaisons y sont probablement du type homopolaire; nous trouvons ici l'occasion d'étudier la position relative exacte d'atomes unis les uns aux autres par des liaisons homopolaires comme n'en fournit jusqu'ici aucun autre cristal.

Dans les structures du type diamant, chaque atome est entouré de quatre autres dont les centres forment autour de lui un tétraèdre

régulier. Dans l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, l'atome a six voisins immédiats : trois à une certaine distance commune, trois autres à une autre distance commune considérablement moindre que la précédente. Dans le sélénium et le tellure, l'atome est relié à deux de ses voisins plus étroitement qu'aux autres. On pourrait peut-être voir, dans ces faits, la manifestation de quatre liaisons homopolaires dans le cas du diamant, de trois dans le groupe de l'arsenic et de deux dans celui du sélénium. Dans le sélénium, les atomes forment des colonnes réunies par une liaison du type compact, les liaisons homopolaires étant apparemment inclinées entre elles d'environ 105°; ces colonnes ont une forme spirale qu'indique le modèle. Ceci est peut-être en relation avec d'autres faits. Les mesures faites par Muller et Shearer sur les acides gras montrent que les successions d'atomes de carbone ne sont pas droites mais bien en zigzag, comme si les liaisons entre les atomes de carbone étaient inclinées l'une sur l'autre; dans le cas d'une succession en ligne droite, l'addition de chaque atome de carbone à une chaîne l'allongerait plus que n'indique l'observation. W.-H. Bragg croit que, dans le quartz, les atomes de silicium forment une série de colonnes spirales dont la liaison est homopolaire. Ces colonnes sont parallèles à l'axe trigonal et associées par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. Il souligne que l'angle des liaisons successives de l'atome de silicium est d'environ 110°, comme si l'angle tétraédral caractéristique de 109° persistait. Il est intéressant de remarquer que les éléments des IV^e, V^e et VI^e groupes présentent tous la même particularité de liaisons homopolaires inclinées entre elles d'environ 100°. Il n'y a que trois liaisons homopolaires dans les cristaux du type de l'arsenic et deux dans les cristaux du type du sélénium; nous trouvons encore que ces liaisons forment un angle de 97° pour l'arsenic, de 105° pour le sélénium. Il est possible que cet angle tétraédral caractéristique dépende de quelque manière de la configuration des orbites électroniques et persiste même s'il y a plus d'une liaison homopolaire. Les distances interatomiques et les angles entre liaisons sont donnés ci-après; les nombres relatifs à l'arsenic [1], au sélénium et au tellure [2] sont dus à Bradley.

---

[1] *Phil. Mag.*, vol. 47, april 1924.
[2] *Phil. Mag.*, vol. 48, sept. 1924.

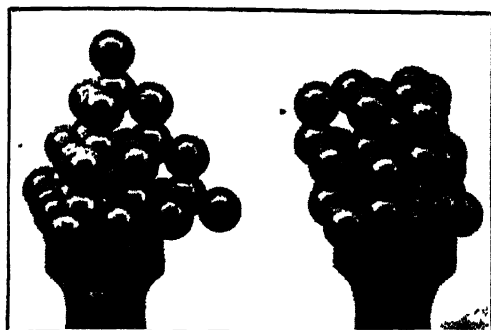



Fig. 1 *a*. — Diamant

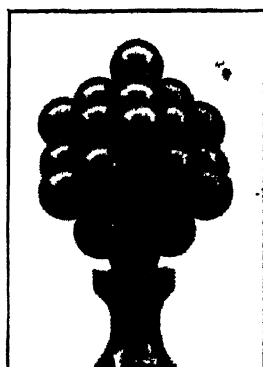



Fig. 1 *b*. — Arsenic

Fig. 1 *c*. — Sélénium

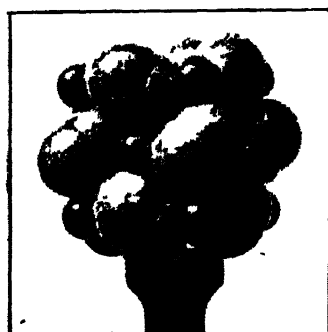
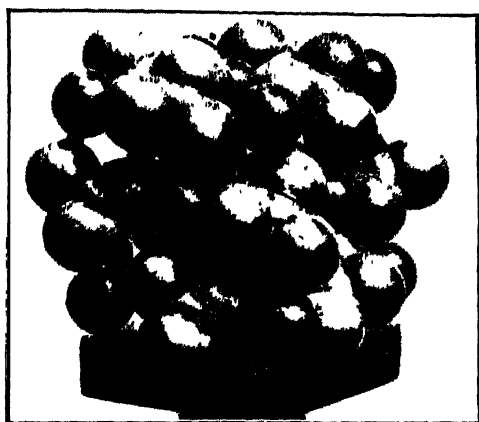



Fig. 2 c — Calcite, $CaCO^3$

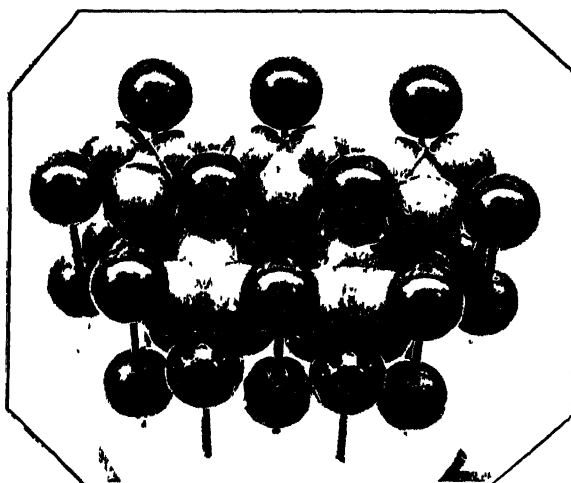



Fig. 2 d — Aragonite $CaCO^3$

ÉLÉMENTS ÉLECTRONÉGATIFS.

(Voir *fig.* 1 *a*, 1 *b*, 1 *c*.)

Distances interatomiques et angles compris entre liaisons homopolaires.

	Å.	° ′
Carbone....................	1,54	109.28
Silicium..................	2,34	109.28
Germanium..............	2,44	109.28
Étain....................	2,80	109.28
Phosphore, soufre.........	?	?
Arsenic..................	3,15 2,51	97.24
Antimoine..............	3,37 2,87	96.0
Bismuth..............	3,47 3,11	93.36
Sélénium..............	3,49 2,32	105.6
Tellure..............	3,47 2,86	102.15

6. *Relation entre la configuration atomique et l'indice de réfraction.* — Bien qu'on ait analysé par les rayons X des cristaux biréfringents et des cristaux optiquement actifs, il est difficile de relier les propriétés optiques à la structure cristalline. L'atome réagit à l'onde lumineuse d'une façon très peu connue, ce qui rend l'étude théorique difficile. L'auteur a récemment examiné un des cas les plus simples : la double réfraction de la calcite, et a obtenu des résultats théoriques en bon accord avec la biréfringence observée. Nous indiquerons brièvement ici l'hypothèse sur laquelle se base ce travail, parce qu'on pourrait peut-être l'utiliser à élucider certaines propriétés optiques des cristaux organiques.

Quand une onde lumineuse traverse un cristal, les atomes sont polarisés ; leurs parties positives se déplacent par rapport à leurs parties négatives de telle sorte qu'autour de l'atome, il prend naissance un champ électrique analogue à celui d'un doublet électrique. La polarisation de l'atome est influencée de deux façons par le voisinage des autres atomes. En premier lieu,

l'atome peut être uni à certains voisins par des liaisons de nature chimique; par suite, la direction et l'intensité de la polarisation produite par un champ électrique donné peut dépendre de l'orientation de la liaison par rapport au champ. L'atome lui-même pourrait alors être anisotrope et réagir de manière différente dans des directions différentes. De plus, les atomes voisins sont polarisés par l'onde lumineuse et produisent des champs électriques locaux, de telle sorte que chaque atome est influencé par tous ceux qui l'entourent. Ces deux causes peuvent agir dans la double réfraction et dans la rotation du plan polarisation, car la polarisation de la structure cristalline variera avec la direction du champ et, en général, ne sera pas parallèle à celui-ci.

Dans le calcul de la biréfringence de la calcite à partir de la structure cristalline, l'auteur n'a considéré que l'effet dû aux champs des atomes voisins et a supposé que les liaisons chimiques ne rendent pas l'atome anisotrope. La calcite est optiquement négative. La lumière dont le vecteur électrique est parallèle à l'axe trigonal se propage plus rapidement dans le cristal que la lumière dont le vecteur électrique est perpendiculaire à l'axe optique. Les réfractivités ioniques de l'atome de calcite, qui sont connues, montrent que la réfractivité est due presque entièrement aux atomes d'oxygène. D'après le schéma de Kossel, supposons que le groupe CO^3 consiste en trois ions oxygène retenus par un ion carbone central. Par le calcul, on peut voir alors que les cinq sixièmes de la réfractivité sont dus aux atomes d'oxygène, l'atome de calcium intervenant pour le sixième restant; l'ion carbone apporte une contribution négligeable. La très forte double réfraction doit être due à la forme particulière du groupe CO^3; la considération de cette forme montre en même temps pourquoi la calcite est optiquement négative.

Le groupe CO^3 se compose de trois ions oxygène placés aux sommets d'un triangle autour d'un carbone central. Si ces atomes sont soumis à un champ électrique perpendiculaire au groupe, chaque atome tend à dépolariser ses voisins (*fig.* 3).

Par suite, la polarisation des trois atomes a une valeur moindre qu'en l'absence d'influence réciproque. C'est ce qui arrive quand le rayon extraordinaire traverse le cristal. D'autre part, le vecteur électrique du rayon ordinaire est parallèle au plan du groupe CO^3

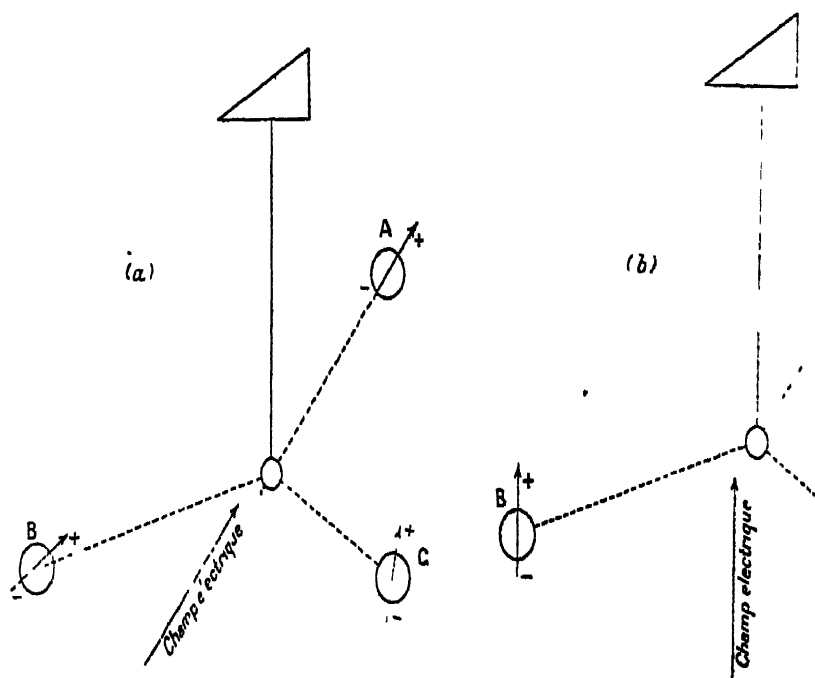



Fig. 3. — Polarisation du radical CO^3 dans la calcite, par un champ électrique parall et perpendiculaire (*b*) au plan du radical (p. 60).

et un coup d'œil sur le diagramme montre que la polarisation de chaque atome est accrue par celle de ses voisins. Par suite, la polarisation produite dans le cristal par des ondes lumineuses d'intensité donnée est moindre pour le rayon extraordinaire que pour le rayon ordinaire et le premier traverse le cristal plus rapidement que le second.

La réfractivité ionique des ions d'oxygène peut être estimée d'après celle de composés plus simples. Par suite, pour un champ donné, la polarisation de chaque ion est connue. Puisque les rayons X font connaître les distances entre les ions oxygène, on peut calculer l'effet de chaque ion sur son voisin. Le résultat de ce calcul montre que la polarisation du groupe CO^3 vaut, pour le rayon ordinaire, les 30 pour 100 de la valeur qui correspond au rayon extraordinaire. A partir des valeurs des réfractivités ioniques du calcium et de l'oxygène, on peut calculer les indices de la calcite (et aussi de l'aragonite dont la structure est très analogue) et les comparer aux valeurs observées.

Calcite.

	Calculé	Observé.
ε	1,49	1,49
ω	1,63	1,66

Aragonite

	Calculé	Observé.
α	1,54	1,53
β	1,69	1,68
γ	1,68	1,69

Comme on voit, l'accord est très satisfaisant. D'une manière analogue, on peut expliquer la biréfringence des carbonates isomorphes de la calcite et de l'aragonite.

On a analysé par les rayons X très peu d'autres cristaux biréfringents. L'auteur a appliqué la même méthode au calcul des indices de réfraction de l'alumine Al^2O^3. Les résultats sont en bon accord avec l'expérience. Le calcul rend compte de la très faible biréfringence de cet uniaxe. La méthode donne aussi une explication naturelle de la faible biréfringence de la plupart des sulfates. Un assemblage parallèle de groupes CO^3 donne lieu à un cristal optiquement négatif; en effet, ces groupes sont polarisés

beaucoup plus fortement par des forces électriques situées dans le plan du groupe que par des forces qui lui sont perpendiculaires. Le groupe CO^3 est essentiellement un groupe optiquement négatif et donne ce caractère au cristal de calcite. Par contre, un groupe tel que SO^4 est probablement isotrope par suite d'un arrangement tétraédrique autour du soufre. Par suite de cette symétrie, il est polarisé de la même façon quelle que soit la direction de la force. Dans un cristal de sulfate, un effet secondaire faible, exercé par les groupes les uns sur les autres, peut produire la biréfringence, mais il manque l'effet primaire de l'ion fortement anisotrope et, par suite, le cristal présente une faible biréfringence.

Les structures des nitrates de potassium et de sodium sont respectivement analogues à celles de l'aragonite et de la calcite. Néanmoins, la biréfringence est beaucoup plus forte et le groupe NO^3 doit être plus anisotrope que le groupe CO^3. Le calcul montre qu'on peut rendre compte d'une biréfringence plus forte chez les nitrates en supposant que les atomes d'oxygène sont disposés d'une façon un peu plus compacte dans le groupe NO^3 que dans le groupe CO^3. La biréfringence des deux classes de composés montre que la distance C—O est 1,25 Å et la distance N—O 1,10 Å. Le premier de ces nombres est en bon accord avec les mesures de l'analyse par rayons X. Quant à la distance N—O elle n'a pas encore été déterminée d'une façon précise par les rayons X.

7. *Liaisons homopolaires et hétéropolaires.* — Bien que cette conférence ait pour objet principal l'étude de la molécule organique, j'ai traité longuement des composés inorganiques; je pense, en effet, que ceux-ci peuvent nous apprendre quelque chose au sujet des forces qui relient les atomes et que nous pourrons appliquer ces connaissances à l'étude des composés organiques. C'est ce qui s'est déjà fait précédemment; l'étude des cristaux organiques que l'on trouvera dans le rapport de W.-H. Bragg a pour base l'analyse des cristaux du diamant.

Dans un cristal du type du sel gemme, les liaisons sont nettement hétéropolaires. Il est presque certain que les systèmes électroniques des atomes y sont distincts et séparés les uns des autres par des intervalles. D'autre part, dans le diamant, les

liaisons paraissent être partout homopolaires. Dans les cristaux tels que l'arsenic et le sélénium métallique, certaines liaisons seulement paraissent être nettement homopolaires. On voit moins clairement quel type de liaison unit le carbone à l'oxygène dans le groupe CO^{3--}. CO^2 est ordinairement considéré comme un composé homopolaire. D'autre part, Kossel considère le groupe CO^{3--} comme formé de trois ions oxygène groupés autour d'un atome de carbone qui a perdu ses électrons L et qui, par suite, possède une charge positive quadruple. La symétrie ternaire du groupe, difficilement compréhensible dans l'hypothèse d'une liaison homopolaire, reçoit ainsi une explication naturelle.

La conception de Kossel a été utilisée dans le calcul des indices de réfraction de la calcite dont on a parlé plus haut. En premier lieu, Wasastjerna [1] montra que les réfractivités d'un certain nombre de groupes oxygénés étaient en bon accord avec les idées de Kossel. Les réfractivités de CO^2, Al^2O^3, SO^3, SO^{4--}, CO^{3--}, NO^{3-} peuvent se calculer en attribuant à chaque ion oxygène une réfractivité ionique d'environ 3,30 ; les réfractivités des ions Al^{+++}, C^{++++}, N^{+++++}, S^{++++++}, auxquels les ions oxygènes sont unis, ont une réfractivité presque négligeable, puisque les électrons superficiels ayant été expulsés de l'atome, les électrons restants forment une configuration à liaisons solides. Dans le calcul des indices de $CaCO^3$, on a attribué aux oxygènes la symétrie sphérique, bien que la perturbation causée dans les atomes d'oxygène par le voisinage de l'atome de carbone doive être très grande ; comme on l'a vu plus haut, cette hypothèse conduit aux valeurs correctes des indices. Le Professeur Chapman et l'auteur [2] ont aussi appliqué l'hypothèse de Kossel au calcul de l'angle du rhomboèdre de calcite et d'autres carbonates isomorphes. Ils ont supposé que les forces de répulsion et les forces d'attraction électrostatique émanent des centres des atomes de carbone et d'oxygène trouvés par l'analyse des rayons X ; l'angle du rhomboèdre fut calculé en considérant le cristal comme un système mécanique en équilibre. L'accord entre les prévisions et l'expérience ne fut

---

(1) *On the Refraction Equivalents of Ions and the Structure of compound Ions* (*Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math.*, I, 37, march 1923).

(2) *Proc. Roy. Soc.*, A, vol. 106, p. 369.

qu'approché; la valeur calculée de l'angle du rhomboèdre était trop grande de 4°. Pour rendre compte de la valeur observée, il faut supposer que la distance entre les centres des atomes d'oxygène et de carbone est inférieure de 0,30 Å à celle qu'indique l'analyse par rayons X (0,95 Å au lieu de 1,25 Å).

Il y a lieu de faire ici deux remarques. Suivant la conception généralement adoptée pour la liaison homopolaire, certains électrons interviennent dans les deux atomes, leurs orbites entourant les deux noyaux. Bien qu'il puisse en être ainsi pour un groupe tel que CO^{3--} on ne sera néanmoins pas loin de la vérité en le considérant comme formé de trois atomes d'oxygène à charge négative prédominante liés à un atome de carbone à charge positive prédominante. Les électrons des atomes d'oxygène peuvent se déplacer autour du carbone fortement positif avec une vitesse si grande que, pratiquement, ils ne forment plus écran électrostatique. Par suite, et contrairement à ce qui semble, à première vue, il peut être permis de considérer le groupe CO^{3--} comme formé de trois ions oxygène O^{--} symétriquement placés autour d'un carbone central C^{++++}. En second lieu, la perturbation causée dans l'atome d'oxygène par la présence du carbone aura presque certainement pour effet d'éloigner son noyau du centre du groupe et d'y attirer ses électrons. En fait, l'atome d'oxygène est fortement polarisé par le reste du groupe. M. Hartree a développé récemment des calculs (basés sur les spectres) relatifs à la polarisation d'un ion par un électron, le champ électrique ayant le même ordre de grandeur qu'ici. Je lui dois l'estimation suivante : dans l'ion oxygène polarisé, considérons, par rapport aux électrons de la couche superficielle, le déplacement du noyau ainsi que de ses deux électrons; la grandeur de ce déplacement dans le groupe CO^{3--}, dû au champ provenant des autres ions, vaut environ 0,3 Å. Or, l'analyse par rayons X donne la position des noyaux, car seuls les électrons voisins du noyau diffractent les rayons X sous le grand angle correspondant aux ordres élevés qui servent à décider des positions atomiques. Par suite, il n'est pas surprenant de trouver que les forces répulsives entre deux atomes n'émanent pas des centres que fournit l'analyse par rayons X. L'ordre de grandeur de cet effet explique la différence entre les

valeurs calculées et observées de l'angle du rhomboèdre de la calcite. L'atome d'oxygène est asymétrique; son noyau n'est pas au centre du domaine atomique effectif.

Résumé. — Dans le cas des éléments et des cristaux inorganiques, les mesures par rayons X ont déterminé la position des atomes avec une grande précision. Dans l'analyse des composés organiques, cette précision fait défaut parce que ces composés sont formés d'atomes qui ont pratiquement le même effet sur les rayons X et qui sont unis étroitement d'une manière très complexe. Les progrès dans l'analyse des cristaux organiques sont dus presque entièrement à l'emploi des formules stéréochimiques et à l'étude des changements de dimension et de symétrie que produit, dans la molécule organique, l'addition d'atomes ou de groupes d'atomes. Comme les éléments et les cristaux inorganiques peuvent être étudiés avec précision on a pu, de leur configuration atomique, déduire au sujet des forces interatomiques des renseignements du plus haut intérêt pour la chimie organique On a indiqué brièvement les domaines qui peuvent être assignés aux ions simples ou complexes et dont la connaissance aide à l'analyse des cristaux. Pour les éléments électronégatifs, on peut étudier avec exactitude l'effet de la liaison homopolaire et aboutir à des suggestions au sujet de la nature directionnelle de ces liaisons. Enfin, on a discuté l'influence des arrangements atomiques sur les indices de réfraction. Il serait peut-être possible d'expliquer l'activité optique des composés organiques au moyen des hypothèses simples qui ont permis de calculer avec succès la biréfringence de la calcite. Quand l'étude des cristaux inorganiques aura permis de pénétrer plus complètement les lois qui régissent la réflexion des rayons X, on pourra peut-être les appliquer à l'étude du cristal organique et déterminer sa configuration exacte.

DISCUSSION DES RAPPORTS DE MM. BRAGG PÈRE ET FILS.

Sir W. Pope. — Au commencement de son rapport, Sir W. Bragg affirme que « la molécule, telle qu'elle existe dans le liquide ou le gaz, persiste ordinairement dans le cristal et peut y être découverte »; il désire donc nous indiquer que, parfois, la molécule chimique d'un composé organique, telle qu'elle se trouve à l'état gazeux ou liquide, n'existe pas dans le cristal. Si Sir Wm. Bragg pouvait nous signaler des cas de cette espèce, ils seraient très dignes d'une étude plus approfondie aux mains des organiciens. Naturellement, il ne s'agit point ici d'une polymérisation vraie, comme celle de la paraformaldéhyde et de la formaldéhyde, deux corps dont la transformation réciproque s'effectue avec tant de facilité.

L'importance que Sir Wm. Bragg paraît attacher à la relation mutuelle des diverses molécules chimiques qui peuvent constituer la cellule unitaire du cristal m'intrigue sous plusieurs rapports. La cellule unitaire du naphtalène cristallisé doit contenir deux molécules chimiques dont chacune est divisible en deux parties symétriques suivant un nombre infini de manières. Existent-ils des motifs raisonnables qui autorisent la désignation d'une telle association de deux molécules chimiques dans la cellule unitaire comme une polymérisation effectuée par l'acte même de la cristallisation, c'est-à-dire, y a-t-il entre ces deux molécules chimiques une combinaison du type que l'on décrit ordinairement par le terme polymérisation ? Les deux molécules ne sont-elles pas rangées côte à côte sans qu'il y ait plus de combinaison entre elle qu'entre les membres de chaque paire de molécules voisines dans l'édifice cristallin. Si les preuves définitives de l'existence de cette combinaison ou polymérisation ne peuvent être fournies, la cellule unitaire n'est plus qu'une abstraction géométrique sans signification physique ou chimique; en la considérant comme résultant d'une vraie polymérisation, on donnera lieu à des malentendus fâcheux. Dans son rapport sur les colloïdes,

M. Duclaux a choisi comme sous-titre nº 20 : « Molécules chimiques et molécules cristallographiques ». Dans son appendice au rapport de Sir W. Bragg, Mlle Yardley explique que « la molécule cristalline de l'acide fumarique résulte de l'association de trois ou peut-être de six molécules chimiques et que, probablement, une dissociation se produira presque spontanément après la dissolution ». Quels sont les faits qui autorisent l'emploi de ces termes chimiques « association, dissociation, polymérisation et molécule » pour décrire la formation et la destruction d'une maille cristalline ? Il semblerait plutôt qu'au moment de la dissolution, l'édifice cristallin s'écroule précisément comme l'arrangement ordonné d'un régiment d'infanterie disparaît au commandement. Dans cette question, on ne voit rien qui soit analogue aux processus de dissociation et de combinaison.

Quoique l'analyse aux rayons X de la constitution des composés organiques soit encore dans son enfance, on en a déjà tiré des résultats de la plus haute importance; on y reconnaît bien la découverte d'une méthode puissante à l'aide de laquelle on pourra disséquer les détails de la structure moléculaire avec une exactitude et une profondeur qui dépassent tout ce qu'on avait pu prévoir il y a vingt ans. Cependant, la vitesse de la marche du progrès deviendrait peut-être plus grande si l'on adoptait la méthode générale qui eut comme suite inéluctable le développement rapide de la chimie organique classique. Au lieu d'étudier un nombre de composés organiques qui ne sont pas tous intimement alliés, on ferait probablement bien d'étudier minutieusement une longue série de composés organiques dont les membres seraient très étroitement liés quant à leur type général de configuration moléculaire.

Ainsi, la courte série de composés alliés, le dibenzyl, le stilbène, le tolane et l'azobenzène, dont Sir W. Bragg s'est déjà servi, pouvait s'élargir presque indéfiniment par l'inclusion du benzil, du benzoïne, de l'hydrobenzoïne, du désoxybenzoïne, du benzylphénylcarbinol, de l'hydrazobenzène, de l'azoxybenzène, de la benzylaniline, de la benzoylaniline et de bien d'autres composés du même genre de structure moléculaire.

Le chimiste, qui étudie la littérature de l'analyse des cristaux aux rayons X, remarque qu'en général les auteurs se bornent à

une interprétation de leurs résultats à la lumière des rayons X; ils s'occupent peu ou pas du tout des connaissances de la constitution moléculaire auxquelles on est arrivé par d'autres chemins. A mon avis, c'est handicaper la méthode aux rayons X de laquelle nous espérons tant de développements; il en résulte que le chimiste ne s'intéresse pas suffisamment à la nouvelle méthode pour pouvoir en apprécier toute la portée et toutes les possibilités. Un seul exemple éclairera ces considérations. L'analyse aux rayons X de l'acétate basique de béryllium $Be^4O(O.CO.CH^3)^6$ a conduit MM. Bragg et Morgan à des conclusions chimiques d'un caractère vraiment rémarquable. Je ne critique pas ces conclusions, mais je dois vous faire remarquer que si elles sont exactes, elles amèneraient une révolution complète de bien de nos idées sur la constitution moléculaire des corps organiques. La configuration moléculaire proposée pour l'acétate basique est la suivante : les quatre atomes de béryllium se trouvent aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier dont l'atome unique d'oxygène occupe le centre. Les restes des six molécules d'acide acétique n'ont pas la constitution $CH^3CO.O$, mais se comportent comme s'ils avaient la structure $CH^3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot\cdot O}{\cdot O}$, chaque atome d'oxygène s'attachant à un de béryllium. La configuration proposée est la plus symétrique possible par rapport à la symétrie cristalline, et il va sans dire qu'on peut expliquer l'existence de cette étrange conglomération moléculaire, en termes de la théorie électronique.

Sans discuter les détails de cette constitution moléculaire que l'on décrit comme pleinement justifiée par l'analyse aux rayons X, on peut noter que l'atome central d'oxygène n'a pas de valence chimique. Quoique ce soit la première fois autant que je sache qu'un atome sans valence chimique ait trouvé place dans la constitution chimique d'un composé organique, cette formule, d'espèce entièrement nouvelle, a jusqu'ici échappé aux commentaires des chimistes.

La symétrie cubique des cristaux de l'acétate basique est tenue comme expression de la distribution symétrique des atomes et des radicaux dont se compose la substance; la symétrie inférieure du sel propionique est attribuée à l'impossibilité d'une distribution également symétrique des parties composantes de la

molécule. Mais, à une température élevée, l'acétate basique se sublime en prismes ou en lames cristallines, qui appartiennent probablement au système rhombique; cette seconde variété polymorphique est très stable et ne se transforme que lentement pour reconstituer la modification cubique. La symétrie cubique ne paraît donc être que le résultat d'un accident de température et il serait très intéressant d'étudier la configuration indiquée par l'analyse aux rayons X de la variété biréfringente.

On ne peut que soupçonner que des conditions jusqu'ici non prévues dans l'interprétation des analyses au moyen des rayons X jouent un rôle de premier ordre dans la détermination de la configuration moléculaire. Un grand nombre de relations de dimensions entre les formes cristallines de divers composés chimiques ont été constatées par M. Barlow et moi, et il est difficile de croire que ces accords, souvent frappants, ne sont dus qu'à un hasard arithmétique. Par exemple, le nitrate de rubidium cristallise dans le système rhombique: M. Jaeger, qui a reconnu le caractère pseudo-hexagonal du sel, donne les paramètres

$$a : b : c = 1,7366 : 1 : 0,7108.$$

Mais quand on exprime les paramètres des cristaux rhomboédriques du nitrate de sodium de la même manière, on obtient des valeurs presque identiques :

$$a : b : c = 1,7320 : 1 : 0,7151.$$

Si l'on se figure avec Bragg que l'ion négatif NO_3 conserve essentiellement les mêmes dimensions et la même configuration dans les deux sels, il est difficile de concilier la substitution de l'atome de sodium par celui du rubidium, qui est notablement plus grand, avec l'identité presque parfaite des paramètres des réseaux cristallins des deux sels. Dans le cas de ces deux sels, le réseau cristallin peut être regardé comme produit par la distorsion symétrique d'un réseau à plus haute symétrie, c'est-à-dire que le cristal n'a pas une structure lamellaire. La substitution d'un atome de sodium par un atome de rubidium gonfle l'édifice en toutes directions; mais pourquoi cette dilatation se produit-elle presque également dans les trois dimensions ? Un accord pareil se révèle assez souvent parmi des composés organiques, même

quand il n'apparaît pas que la forme cristalline résulte de la déformation d'un réseau de haute symétrie. Dans ce cas, une structure plus ou moins stratifiée est préconisée. Un tel cas est celui des dérivés rhombiques de l'éthane étudiés par Gossner

$CCl^3.CCl^3$...	$a : b : c$	0,5677 : 1 : 0,3160
$CBr^2Cl.CCl^3$.... .		0,5612 : 1 : 0,3171
$CBrCl^2.CBrCl^2$... .		0,5646 : 1 : 0,3192
$CBr^3.CBr^3$		0,5650 : 1 : 0,3142

Je me ferais un plaisir de préparer les cristaux de cette série de composés si un de mes collègues outillé pour l'étude au moyen des rayons X voulait bien les soumettre à l'analyse.

W.-L. Bragg. — Sir William Pope a attiré l'attention sur l'importance qu'il y a à tenir compte des formules de structure choisies par les chimistes pour une substance déterminée quand il s'agit d'interpréter la disposition des atomes en un réseau cristallin comme résultat de l'analyse par les rayons X. Je crois que cela est généralement fait chaque fois que la chose est possible. L'analyse des composés organiques est basée sur les formules stéréochimiques indiquées par tout chimiste organicien et cette analyse n'aurait guère pu être réussie sans cet aide. Il est très intéressant de constater combien ces formules expliquent naturellement le résultat des radiogrammes.

Dans le cas des substances minérales, je crois qu'on peut admettre que les idées des chimistes, quant à la structure de ces corps, ne sont pas de loin aussi précises que dans le cas des corps organiques. Les structures fournies par les radiogrammes ont été obtenues indépendamment des conceptions chimiques antérieures et ont jeté beaucoup de lumière sur la structure des solides inorganiques.

Sir W. Bragg [1]. — La cellule fondamentale est beaucoup plus qu'une simple abstraction géométrique, puisqu'elle constitue l'unité qui est à la base du réseau cristallin. La description d'une partie de cellule ne serait qu'une description incomplète du

[1] Réponse donnée par écrit.

cristal, et décrire plus du contenu d'une seule cellule entraînerait une répétition. Cela ne veut pas dire que les atomes contenus dans une cellule soient associés de plus près que ne l'est une partie de cellule à une partie d'une cellule voisine. En effet, la cellule peut être dessinée suivant un grand nombre de manières différentes

Dans le cas de la naphtalène. la cellule contient la matière de deux molécules et l'on reste d'accord avec les observations en supposant que les molécules y sont d'une forme presque exactement la même que lorsque ces molécules ne font pas partie d'un cristal. Ces molécules sont exactement identiques quant à leurs relations avec leurs voisines, mais elles diffèrent par leur orientation dans l'espace. Dans tout le cristal, il n'existe que deux types d'orientation et la cellule fondamentale peut être dessinée de beaucoup de manières, mais contiendra toujours un type de chaque orientation.

Dans le cas de l'acide fumarique décrit par Miss Yardley. nous rencontrons un nouvel effet. Dans certains cristaux. dont l'acide fumarique est un exemple, il est impossible de diviser le cristal, comme on l'a fait pour la naphtalène. en parties qui soient toutes équivalentes au point de vue de leurs relations avec leurs voisines et dont chacune contienne la matière d'une molécule chimique. telle qu'elle est décrite ordinairement. Une subdivision en de telles parties semblables entre elles peut être poussée dans ce cas jusqu'au moment où chaque partie contienne. disons. trois molécules chimiques. Si la division est poussée plus loin. les parties ne sont plus identiques Si cette partie est divisée géométriquement en trois molécules séparées. celles-ci peuvent être différenciées les unes des autres par leurs relations avec les molécules voisines. Si ces molécules n'exercent pas une action équivalente sur toutes leurs voisines. elles peuvent donc avoir une forme un peu différente : elles peuvent être dans un état de tension différent. Tels sont les faits révélés par l'étude aux rayons X. Le nom choisi pour les désigner ne doit pas être pris de manière à impliquer un parallélisme avec d'autres faits avec lesquels ils ne sont pas comparables. Le mot *association* semble ne donner matière à aucune objection. mais il faut l'abandonner s'il conduit à une idée fausse.

Je suis tout à fait d'accord avec la suggestion faite par Sir W. Pope, qu'une étude comparative de différents membres d'une série fournira des résultats plus importants que des études isolées sur différents cristaux. Le travail de Shearer et Muller sur les composés du carbone à longue chaîne en fournit un exemple. L'examen des composés de la série dibenzyle se continue actuellement dans le « Davy Faraday Laboratory of the Royal Institution » et ce travail comprend l'étude de quelques-uns des composés cités par Sir W. Pope. Je serais très heureux de saisir l'occasion qui m'est offerte d'étudier des autres membres de la même série. Le benzile, dont une étude préliminaire a été faite, est particulièrement intéressant parce que sa structure ressemble très fort à celle du quartz. Je suis également occupé à examiner une série de composés dérivés de l'acide benzoïque.

La question de l'acétate de béryllium a été discutée d'une façon approfondie au point de vue chimique par M. Lowry au cours du Congrès et je ne pourrai rien ajouter à ce qu'il a dit ni à la discussion développée par M Morgan dans le mémoire original. Il peut être utile d'ajouter un mot concernant l'analyse par les rayons X Ceux-ci semblent montrer que la cellule fondamentale contient la matière de deux molécules dont la composition correspond à la formule usuelle et que cette cellule peut être divisée en deux parties équivalentes par leurs relations avec leurs voisines, mais différentes quant à leur orientation Il est naturel de supposer que ces deux parties correspondent à deux molécules Chacune de celles-ci possède quatre axes trigonaux qui se coupent et pas d'autre élément de symétrie. Il serait certainement très intéressant d'étudier la variété polymorphique biréfringente décrite par Sir W. Pope.

Sir W.-L. Bragg. — En attirant l'attention sur les remarquables relations cristallographiques existant entre corps voisins par leur structure, relations dont un grand nombre ont été signalées par Sir W. Pope et M. Barlow, notre Président a soulevé un sujet excessivement intéressant. L'analyse par les rayons X fournit une méthode nouvelle et très puissante de contrôler ces relations. Dans certains cas, ces relations ont été confirmées, dans d'autres, la méthode nouvelle a montré qu'elles étaient purement accidentelles.

Je désire tout simplement attirer l'attention sur la méthode rigoureuse par laquelle elles peuvent être contrôlées actuellement. Un examen des cristaux montre immédiatement si les intervalles entre les plans réticulaires confirment les relations existant entre la longueur des axes cristallographiques. Lorsque ceci n'est pas le cas, je pense que nous pouvons regarder ladite liaison comme une simple coïncidence Dans beaucoup de cas cités par Sir William Pope et M. Barlow, les relations qu'ils ont proposées ont été confirmées.

M. H.-E. ARMSTRONG — Dans les modèles employés par M. Bragg pour représenter le benzène, chaque cellule contiendrait des fractions de diverses molécules de benzène; l'avantage des modèles de M. Barlow consiste à ne faire entrer que des molécules entières dans chaque cellule. M. Bragg veut-il bien nous expliquer la conception de Sir Wm. Bragg qui implique souvent l'introduction dans la cellule unitaire du réseau cristallin d'une partie seulement d'une molécule sur chaque sommet au lieu de la molécule entière.

Sir W.-L. BRAGG. — Quand une partie de molécule se trouve en dehors de la cellule unitaire du réseau cristallin, la même partie d'une autre molécule y prend sa place. Le volume de la cellule unitaire est constant, mais la manière dont on définit ses limites est tout à fait arbitraire.

Configuration de l'atome de carbone et relations geométriques de cette configuration avec celles d'autres atomes, telles qu'elles sont mises en évidence par les structures chimiques et cristallographiques en Chimie organique.

PAR WILLIAM BARLOW [1].

M. W. BARLOW. — Pour représenter la configuration de l'atome de carbone, nous avons :

1° Le système de points que nous présentent les atomes de carbone dans un cristal de diamant (*fig.* 1).

---

(1) *N. B.* — Les figures relatives au texte de M. Barlow n'ont pu être obtenues de l'auteur.

2° L'application à la tétravalence du carbone de la loi du volume proportionnel à la valence « Valency-volume Law ». « La somme des parties qui représentent respectivement les valences chimiques fondamentales [1] des atomes constituant la molécule d'un corps (élément ou composé) indique le nombre d'unités distinctes de volume présentes et dont l'ensemble constitue l'unité spatiale moléculaire dans le cristal [2].

Dans chaque groupe de quatre unités de valence qui représentent ainsi graphiquement un atome de carbone, les unités, comme on le verra plus tard, sont identiques en forme et en volume.

Il est important de faire remarquer, eu égard aux faits expérimentaux, que, d'après la loi ainsi énoncée, le volume de l'unité de valence d'un composé déterminé varie de la même façon que le volume moléculaire de ce composé De plus, dans le cas d'isomorphisme de deux composés de constitution semblable, le volume de l'unité de valence dans l'un des composés et celui de l'unité de valence dans l'autre se trouve exactement dans le rapport de leurs volumes moléculaires respectifs [3].

3° Remarquons ce fait important : si un assemblage de dodécaèdres rhomboïdaux identiques (*fig.* 2) [4] est serré, il peut être réparti complètement d'une certaine manière en groupes tétraé-

---

[1] Le terme fondamental est appliqué à la valence la plus caractéristique de chaque atome, une seconde valence d'ordre secondaire est, me semble-t-il, d'origine tout à fait différente.

[2] L'énoncé de la loi du volume proportionnel à la valence tel qu'il est donné ici diffère légèrement, mais non en substance, de l'énoncé proposé originalement. L'auteur ne se dissimule pas que cette loi n'est pas universellement acceptée par les chimistes, il espère que les applications faites ici aideront à les convaincre de sa vérité.

[3] Un exemple frappant de l'effet de cette relation nous est fourni par le fait que les cristaux de sulfate de césium et de sulfate de potassium ont une grande similitude de forme, alors que les volumes moléculaires sont très différents.

[4] Des cellules de cette forme peuvent être facilement dérivées d'un empilement cubique très serré de sphères égales (*fig.* 3), en traçant des plans tangents à tous les points de contact, de manière à ce qu'ils se rejoignent sans se couper. Cette méthode permet d'enfermer chaque sphère dans une cellule dodécaédrique régulière et l'ensemble remplit complètement l'espace considéré.

driques réguliers; et les centres de ces groupes auront l'arrangement indiqué plus haut, que présentent les atomes de carbone dans le diamant. Pour obtenir ce résultat, il faut diviser l'ensemble du réseau de telle manière que chaque groupe tétraédrique ainsi constitué soit en contact par une face symétrique avec quatre groupes environnants; en d'autres termes, chaque face composée ainsi constituée de triangles correspondant à un groupe s'adapte parfaitement à une face similaire d'un groupe avoisinant. Il est impossible de diviser d'une autre manière le même assemblage en groupes tétraédriques différents, sans rien négliger. Dans cette nouvelle manière de partager le réseau, chaque groupe est de même en contact avec six groupes environnants : quatre dodécaèdres, dont deux appartiennent à chaque groupe, prennent part à chaque contact. Cette seconde forme d'association intime des groupes sera examinée dans la suite.

4° Le dodécaèdre rhomboïdal, qui constitue donc la forme de cellule convenant pour représenter l'unité de volume de valence dans le cas du diamant, se montre également applicable aux composés du carbone. Ainsi, tout atome monovalent de ces composés peut être représenté d'une manière convenable par une simple cellule de cette forme; chaque atome bivalent sera représenté par deux de ces cellules en contact intime par une de leurs faces; chaque atome essentiellement trivalent par un groupe serré de trois de ces cellules; enfin, chaque atome de carbone par un groupe tétraédrique de quatre d'entre elles Les preuves expérimentales qui peuvent être citées à l'appui de cette manière de voir constituent le sujet de la présente communication.

L'assemblage de dodécaèdres rhomboïdaux réguliers que je viens de décrire et qui s'étend d'une manière indéfinie (que ce soit en groupe ou non) peut également bien être considéré comme consistant entièrement de couches planes parallèles semblables de l'un des trois types distincts suivants :

a. Couche d'un dessin constitué par des triangles équilatéraux (*fig.* 5).

b. Couche de carré (*fig.* 6).

c. Couche de figures oblongues similaires (*fig.* 7). Dans ce dernier cas, les cellules de couches alternantes sont en contact.

Les figures 5 *a*, 6 *a* et 7 *a* montrent respectivement en travers la répartition correspondante dans les couches respectives de sphères égales inscrites dans les cellules (1). Les trois différentes espèces de couches qu'on peut distinguer de la sorte dans le sectionnement d'un système régulier symétrique se montrent toutes d'une grande importance au cours de l'un ou l'autre examen géométrique qui vont suivre.

Les dimensions des cristaux d'un certain nombre de composés du carbone ont été comparées avec le résultat de mesures faites suivant des paramètres convenablement choisis, sur des assemblages de cellules dodécaédriques construits de manière à représenter ces composés en obéissant aux principes que nous venons de donner. De cette manière, j'ai accumulé un ensemble de résultats qui s'est montré en étroite harmonie avec l'existence des relations géométriques définies plus haut pour la valence.

En examinant cet ensemble de preuves, une propriété très importante des molécules des composés du carbone a été mise en lumière, c'est leur symétrie d'une forme caractéristique. Comme exemple frappant, on peut citer la série des structures étroitement liées que présentent les paraffines normales ainsi que les molécules d'autres composés à chaîne non ramifiée analogue; ensuite, les substances comprenant le dessin en hexagone étoilé attribué au benzène et connu sous le nom de noyau benzénique, ou bien l'un ou l'autre des divers assemblages annulaires de formes analogues qu'on peut faire dériver de ce dernier. Il est très remarquable que des formes symétriques très semblables à celles acceptées universellement pour leur représentation graphique à l'aide des méthodes courantes sont faciles à retrouver comme géométriquement dépendantes du mode d'assemblage des cellules précisément employé pour représenter la structure du diamant, en divisant l'espace en une série de cellules dodécaédriques régulières et semblables.

Voici des exemples d'amas symétriques présents dans un assemblage de groupes tétraédriques de cellules dodécaédriques ,dans

(1) Les cercles ont été dessinés pour l'usage de ceux qui préfèrent employer un assemblage de sphères serrées l'une contre l'autre, au lieu d'un assemblage de dodécaèdres symétriques.

lesquelles chaque groupe est en contact avec quatre groupes environnants. La figure 8 donne une réunion de ces groupes convenant pour représenter graphiquement la chaîne carbonée de l'une des paraffines normales. Cet amas consiste en un complexe de cinq atomes de carbone équivalant à vingt cellules dodécaédriques.

La figure 9 fournit un arrangement stellaire de six de ces groupes, facile à discerner dans cet assemblage. Celui-ci présente une symétrie hexagonale résultant de l'effet combiné d'un axe d'ordre trois et d'un centre de symétrie. On voit que sa forme convient pour représenter le noyau carboné correspondant à l'anneau benzénique. Nous décrirons plus loin d'autres arrangements symétriques dérivés de ceux-ci dont la présence peut facilement être mise en lumière dans l'assemblage général. Ces assemblages présentent une allure qui rappelle complètement les particularités des divers composés du carbone telles qu'elles sont représentées par les formules courantes.

Quand on compare les modèles de cellules avec les cristaux qu'ils sont sensés représenter, on ne doit pas oublier que, sans aucun doute, il faut admettre de petites différences, presque infinitésimales, entre la grandeur des unités de valence des atomes de différentes espèces présents dans le même cristal. Il semble cependant que ces différences sont quasi négligeables pour les quatre principaux éléments des composés du carbone (H, O, N, C); il se peut que cela suffise à produire une faible variation d'angle et quelques exemples de ce cas seront discutés. Ce point et quelques autres facteurs capables de diminuer ou masquer la symétrie seront discutés à propos de quelques cas définis.

Nous allons comparer en détail les constantes géométriques connues d'un certain nombre de cristaux de composés du carbone avec celles des assemblages artificiels de cellules dodécaédriques, construits suivant les régles basées sur la disposition des atomes à l'intérieur du diamant.

Examinons d'abord quelques dérivés simples du benzène où plusieurs des six atomes d'hydrogène sont remplacés par un même nombre d'atomes monovalents. Puisque le carbone est tétravalent et que l'hydrogène et les autres atomes qui lui sont substitués sont monovalents, dans ce corps comme dans le benzène

lui-même, le nombre W des unités de volume valenciel comprises dans le complexe moléculaire vaudra :

Premier exemple [1] :

$$1.2\text{-(o-diiodobenzène)} = C^6H^4I^2, \qquad W = 30.$$

Forme cristalline : monoclinique prismatique,

$$a : b : c = 1,0489 : 1 : 1,5466; \quad \beta = 93^\circ 56.$$

Disposons les cellules dodécaédriques du type A de l'assemblage cubique comme il est représenté dans la figure 10 *a*, *b*, *c*.

Si les contours du plan *b* sont placés verticalement au-dessus de ceux du plan *a* et les contours du plan *c* verticalement au-dessus de ceux de *a* et *b* à des intervalles de distance correcte, la situation dans l'espace des trois couches successives des cellules du modèle sera définie. Les deux groupes de quinze cellules qui se trouvent respectivement aux angles du sommet droit des deux diagrammes *a*, *b* pris ensemble représentent une seule molécule; la partie centrale du complexe comprenant 24 cellules consiste en six groupes tétraédriques dont les centres représentent exactement l'arrangement de six atomes de carbone, formant un assemblage identique à celui qui existe dans le diamant.

Trois de ces groupes ont la même orientation, opposée à celle des trois autres. Pris dans leur ensemble, ils correspondent bien au groupe de six atomes de carbone constituant la partie centrale du noyau benzénique d'une seule molécule. Les six cellules supplémentaires représentant les six atomes monovalents sont disposées symétriquement par rapport au complexe carboné de 24 cellules.

Ainsi que l'indiquent les lettres de la figure, l'emplacement des atomes d'hydrogène et d'iode correspond à la forme ortho de la substitution. Si la lettre H remplace chacune des lettres I, nous obtenons la représentation du benzène; le modèle d'une simple molécule est donné dans la figure 2. Les limites des molécules sont dessinées sur le diagramme. La nature de la disposition d'une simple couche est la suivante :

---

[1] *Groth's chemische Krystallographie*, IV, 4.

Opérons une rotation suivant l'un ou l'autre des deux systèmes d'axes hélicoïdaux, verticaux, digonaux qui se trouvent dans le plan moyen de cette couche aux situations indiquées par les lignes brisées (lignes MN du diagramme *b*, *fig.* 10); cette opération transporte un demi-groupe de plan 15 cellules qui se trouvait dans le coin supérieur des diagrammes *a*, *b*, à la place d'un demi-groupe adjacent de la même couche, mais appartenant à une molécule différente. Les deux demi-groupes complémentaires, dont l'addition aux deux premiers constituerait deux molécules complètes, se trouvent dans des couches différentes séparées l'une de l'autre par la couche *b*. Tous sont reliés entre eux à l'aide d'un mouvement hélicoïdal auquel nous avons fait allusion plus haut. La symétrie cristalline de ce modèle est du type 62 dans la liste de Barlow (3 de Sohncke) [1]; la composante de translation du mouvement digonal, hélicoïdal est $1 = 5/2$, c'est-à-dire la moitié de la translation de coïncidence verticale minimum 5.

La translation de coïncidence minimum dans la direction horizontale, celle de l'axe *a* est a_0 (OC) $= 3\sqrt{3}$. Cette valeur est prise de manière à correspondre avec *a* du cristal; b_0 (OB) correspond à *b*. Pour que c_0 (OC) corresponde avec *c*, on voit de suite que la valeur choisie doit correspondre à l'épaisseur moyenne d'un bloc de 9 couches, c'est-à-dire $3\sqrt{6}$. Enfin $\beta = 90°$.

Ainsi, pour le modèle représenté dans la figure,

$$a_0 : b_0 : c_0 = 3\sqrt{3} . 5 : 3\sqrt{6}, \qquad \beta^0 = 90^\circ$$

Reportons-nous aux valeurs indiquées plus haut

$$a : b : c_0 = 1,0489 : 1 : 1,5466, \qquad \beta = 91^\circ 56'.$$

Pour trouver le multiplicante M dont l'application aux coordonnées trouvées permettra une comparaison aisée avec les valeurs théoriques, posons

$$M^3 abc \sin\beta = a_0 b_0 c_0 \sin\beta_0,$$

$$M = \sqrt[3]{\frac{a_0 b_0 c_0 \sin\beta_0}{abc \sin\beta}} = \sqrt[3]{117,97} = 4,9044$$

(1) *Groth's Zeitschrift fur Krystallographie*, XXIII, 36.

Donc

$$\begin{array}{lll} Ma = 5,14425 & \text{correspond à} & a_0 = 5,1962, \\ Mb = 4,9044 & & b_0 = 5, \\ Mc \sin\beta = 7,5673 & & c_0 \sin 90^\circ = 7,3485. \end{array}$$

La plus grande différence entre les longueurs correspondantes est donc de 3 pour 100.

Un argument supplémentaire pour le choix $c_0 = 3\sqrt{6}$ consiste dans le fait qu'il en résulte pour la direction r (101) (*fig.* 10 *d*) celle d'une couche plane de type b (*voir* page 75) dont l'emplacement est indiqué par la ligne AC dans la figure 10 *d*. Encore un autre argument résulte de ce que v' (201) a la direction du plan important marqué A′ D sur la figure 10 *d*. On saisira mieux ces faits en plaçant les diagrammes 10 *a* et 10 *b* à angle droit par rapport à leur ligne d'intersection OA.

La petite différence observée entre la valeur théorique et expérimentale ainsi que la différence angulaire sont dues sans doute aux légères différences d'unité de volume valenciel de l'hydrogène, de l'iode et du carbone.

M. H.-E. Armstrong. — J'appelle l'attention sur la manière remarquable dont les modèles de M. Barlow sont justifiés par les faits de la chimie.

D'après la conclusion de M. W.-L. Bragg, les atomes dans le chlorure de sodium cristallisé ne sont pas accouplés, mais existent séparément à l'état d'ion, il est impossible pour les chimistes de mon école d'approuver pareille séparation. Le modèle que M. Barlow donne du chlorure de potassium et dans lequel chacun des atomes est représenté par une cellule particulière à 13 faces paraît supprimer la difficulté en ce qu'il fournit une unité moléculaire qui peut être empilée d'une manière quelconque.

Les particularités géométriques de l'assemblage sont précisément celles du chlorure de potassium et, par conséquent, il ne paraît plus nécessaire d'abandonner en aucune manière la conception que les sels sont des assemblages d'unités composées définies. Une variété infinie de cellules à 13 faces pourrait être réalisée qui, toutes, répondraient à un principe fondamental.

J'insiste donc sur la façon remarquable dont les propriétés

du carbone ont été reproduites dans le modèle pyramidal de M. Barlow. Il n'y a que deux formes de combinaisons possibles . la parafinoïde, l'éthénoïde. Dans l'une, une face triple d'une pyramide est opposée à une face triple d'une autre pyramide : les deux s'emboîtent solidement. Dans la forme éthénoïde, les deux pyramides se touchent par 4 faces au lieu de 6 faces. Tout au moins, de cette façon, les affinités simples de chaque carbone sont engagées, laissant seulement à chaque atome deux liaisons au lieu de trois dans le groupe parafinoïde. On doit se souvenir que Julius Thomsen était arrivé au cours de ses études thermochimiques à la conclusion que plus d'énergie était libérée dans la formation d'une liaison simple que dans celle d'une liaison double.

Dans le benzène les six atomes de carbone forment simplement un bloc, comme dans le diamant, mais sont associés symétriquement à six atomes d'hydrogène. Les six affinités sont exercées dans deux plans périphériques, mais trois liaisons non satisfaites partent de chaque face. Cependant, les atomes d'hydrogène ont une grande influence en rabattant l'affinité à l'intérieur du système et en réduisant la force de ces liaisons superficielles. La formule centrée devient un symbole plus complet du benzène quand on l'écrit de manière à y indiquer la distribution des affinités non satisfaites dans deux plans.

Le modèle du bromophénol que montre M Barlow est un merveilleux tour de force géométrique. Les altérations dans la répartition des valences provoquées par l'introduction de brome ou OH dans le benzène, ainsi que les formes cristallines particulières des composés sont très remarquables. Le modèle est une illustration frappante de la valeur constructive de la méthode géométrique dont M. Barlow a développé l'étude.

M. W.-L. Bragg. — Les modèles proposés par M. Barlow pour les atomes de carbone dans le diamant et le noyau benzénique

sont très intéressants. Il se peut fort bien que la disposition des électrons dans ces atomes de carbone soit tétraédrique, ce qui correspondrait au modèle géométrique proposé par Barlow et, de cette manière, la structure pourrait être considérée comme beaucoup plus compacte que ne le suggère le modèle du type usuel.

M. le professeur Armstrong a fait allusion au bon accord observé entre les modèles considérés d'après les données de M. Barlow et le rapport des axes cristallographiques fourni dans la *Chemische Krystallographie* de Groth pour les dérivés benzéniques. Je dois faire une remarque à ce sujet. L'analyse radiographique nous dit beaucoup plus sur la structure cristalline, le groupement cristallographique et les dimensions du réseau, qu'un simple examen goniométrique des rapports d'axes; les résultats ainsi obtenus sont tout aussi précis. Ceci est cependant un problème différent de celui qui consiste à déterminer la position réelle des atomes, problème beaucoup plus difficile. Je crois qu'il est plutôt dangereux de baser une structure uniquement sur des données cristallographiques et que, puisque nous disposons maintenant d'une source d'informations plus complète, grâce à l'analyse par les rayons X, ceux-ci doivent servir de point de départ à toute théorie. Négliger ceci serait imposer un handicap inutile à toute recherche.

M. Lowry. — La structure chimique de l'acétate basique de bérylium ne me paraît présenter aucune difficulté d'interprétation.

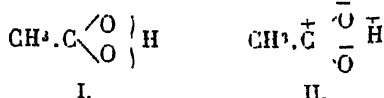
1° L'atome d'oxygène central est symétriquement entouré par quatre atomes de béryllium disposés au sommet d'un tétraèdre. Cet atome d'oxygène peut donc être considéré comme tétravalent, précisément comme dans le modèle proposé par M. Bragg pour la glace.

2° Les quatre atomes de béryllium sont entourés chacun par quatre atomes d'oxygène disposés au sommet d'un tétraèdre et peuvent donc être également considérés comme tétravalents précisément comme dans la formule que j'ai adoptée moi-même pour le béryllium benzoylcamphré.

3° Les radicaux acétate sont représentés comme étant symétriques en ce sens que les deux atomes d'oxygène s'y trouvent

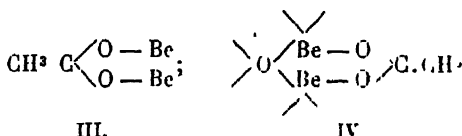
dans des positions semblables par rapport à l'atome de carbone auquel ils sont liés, mais cela est précisément le fait qui est représenté dans la formule n° I de Hantzch et dans ma formule polaire n° II.

$$CH^3.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix}\Big\} H \qquad CH^3.\overset{+}{C}\ \begin{matrix}\bar{O} \\ - \\ O\end{matrix}\ \bar{H}$$

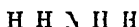
I. II.

Dans l'acétate basique de béryllium, le groupement acétique est disposé comme dans la formule n° III et une section de l'ensemble de la molécule peut être présentée comme dans la formule n° IV.

$$CH^3\ C\begin{matrix}\diagup O - Be \\ \diagdown O - Be\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}\diagdown \\ \diagup\end{matrix} O \begin{matrix}\diagup Be - O \\ \diagdown Be - O\end{matrix} \diagup C.CH^3$$

III. IV.

4° Le point le plus curieux est que la formule montre un axe binaire coupant le centre d'un groupement méthyl qui devrait naturellement posséder un axe ternaire.

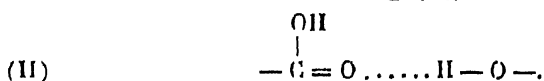
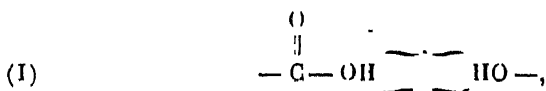
Un fait semblable a déjà été signalé par M. Wyckoff dans le cas du radical ammonium où le seul arrangement compatible avec la symétrie cristalline est un arrangement linéaire comme

H H N H H

Puisque cette formule est en désaccord avec des considérations chimiques, on est forcé de nouveau d'admettre que les atomes d'hydrogène sont sans influence sur la symétrie cristalline. Ce résultat peut être expliqué d'une manière simple et frappante en admettant l'idée suggérée ce matin par M. Bragg, que les protons sont en quelque sorte absorbés par l'atome auquel ils sont attachés et ne peuvent plus troubler la symétrie extérieure du radical.

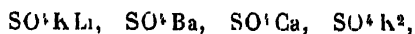
b. Les limites que la méthode expérimentale de l'analyse par les rayons X ne peut dépasser sont illustrées par le cas de l'acide tartrique étudié par Astbury. La grandeur de la cellule contenant la molécule de l'acide peut être déterminée. On peut considérer comme étant connues, la distance entre les atomes de carbone et

la grandeur des angles qui séparent les différentes liaisons. Mais la méthode employée pour modeler la molécule chimique de manière à la faire entrer dans sa cellule est le résultat d'essais susceptibles d'erreurs, et en particulier la position assignée aux atomes d'hydrogène peut être regardée comme tout à fait arbitraire. Le schéma n° I qui avait été proposé montre le groupement carboxyl d'une molécule attachée au radical hydroxyl de la suivante par l'action mutuelle de leurs protons. Cette manière de voir peut être mise d'accord avec les considérations chimiques, en déplaçant l'un des atomes d'hydrogène et en faisant jouer à l'autre le rôle d'un lien entre les deux atomes d'oxygène (comme dans la figure 2) ce qui vérifierait des relations souvent observées dans des composés comprenant des groupements CO et OH

(I) — C(=O) — OH ..... HO —,

(II) — C(—OH) = O ..... H — O —.

M. Mauguin. — Je demanderai à M. le professeur Bragg de vouloir me donner quelques éclaircissements sur deux points de son rapport.

1° L'étude au moyen des rayons X a permis de retrouver dans un certain nombre de cristaux de symétrie différente

$$SO^4KLi, \quad SO^4Ba, \quad SO^4Ca, \quad SO^4K^2,$$

le même groupe SO^4 formé d'un atome central de soufre de quatre atomes d'oxygène répartis aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Le changement de symétrie de la distribution de la matière autour de l'ion SO^4 devrait, semble-t-il, entraîner une déformation de cet ion. M. le professeur Bragg a-t-il constaté *expérimentalement* que l'ion SO^4 est toujours identique à lui-même ou admet-il sa constance seulement comme une première approximation pour faciliter la détermination des structures ?

W.-L. Bragg. — Notre étude des sulfates n'est pas assez

approfondie pour indiquer la position tout à fait exacte des atomes d'oxygène dans ces cristaux. Dans des cristaux différents, la symétrie à laquelle le groupement sulfate doit se conformer est différente, mais elle est toujours d'un type tel qu'elle pourrait satisfaire à un groupement tétraédrique régulier des atomes d'oxygène autour de l'atome de soufre. Nous ne pouvons indiquer avec précision l'approximation avec laquelle la réalité est d'accord avec ce schéma dans chaque cas spécial. Les atomes d'oxygène sont généralement si légers par comparaison aux autres atomes du cristal qu'il est difficile d'indiquer leur position avec précision.

Dans le sulfate de baryum examiné par James et Wood, il est difficile d'indiquer comment est orienté l'ensemble du groupe SO^4. Dans le $Li\,K\,SO^4$ étudié par Bradley, les atomes d'oxygène se trouvent à une distance du centre de l'atome de soufre comprise entre 1,3 Å et 1,55 Å.

Sir William Pope. — La question posée par M. Mauguin a encore davantage de portée. M. Bragg nous a dit qu'en certains cas le radical SO^4 possédait deux oxygènes différents des deux autres. Dans ces conditions, la structure du groupement SO^4 peut-elle être considérée comme invariable pour les diverses combinaisons examinées ?

M. W.-L. Bragg. — Dans les cristaux $K^2\,SO^4$, $Ba\,SO^4$, le groupement SO^4 est divisé en parties égales par un plan de symétrie qui passe par deux atomes d'oxygène et un atome de soufre. Par conséquent, deux des atomes d'oxygène sont semblables puisqu'ils sont la réflexion l'un de l'autre dans le plan de symétrie, tandis que les deux autres atomes d'oxygène diffèrent des premiers et également entre eux. Dans $Ca\,SO^4$, le groupement SO^4 se trouve placé sur deux plans de symétrie qui se coupent à angle droit. Les atomes d'oxygène sont divisés en deux paires, chacune d'elle se trouvant sur un plan de symétrie. Dans $Li\,K\,SO^4$, un axe de symétrie ternaire passe à travers le groupement SO^4, si bien que trois atomes d'oxygène sont identiques et que le quatrième en diffère parce qu'il se trouve placé sur l'axe de symétrie. Je pense que tout ceci montre qu'il faut être très prudent en tirant des conclusions de la symétrie cristalline révélée par les

rayons X, sur la constitution chimique des corps. Si le groupement SO^4 est identique dans tous les cas, le seul arrangement qui puisse satisfaire aux diverses conditions de symétrie, a la forme d'un tétraèdre régulier. D'autre part, nous n'avons pas de preuve expérimentale que ce groupe reste absolument constant. Nous savons seulement que les atomes d'oxygène sont arrangés autour de l'atome de soufre à peu près au sommet d'un tétraèdre et à une distance d'environ 1,4 Å autour de celui-ci.

M. Mauguin. — On peut, avec les rayons X, déterminer la distance qui sépare les centres des atomes voisins dans les cristaux, mais la méthode ne peut déterminer le domaine individuel de chacun des atomes, on peut augmenter le rayon de l'un à condition de diminuer le rayon de l'autre de la même quantité. En fait, les dimensions des atomes admises aujourd'hui par M. le professeur Bragg sont très différentes de celles qu'il avait adoptées en 1920. Voudrait-il nous indiquer les arguments essentiels qui l'ont conduit à adopter les nouvelles valeurs ?

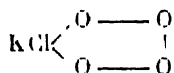
M. W.-L. Bragg. — Les idées que j'ai développées concernant les rayons atomiques ne m'appartiennent pas en propre, mais sont dues à un certain nombre d'autres travailleurs. Les valeurs données ici diffèrent notablement de celles que j'ai données dans un mémoire antérieur auquel M. Mauguin fait allusion. Je suis convaincu que les valeurs actuelles se rapprochent beaucoup plus de la vérité. Je voudrais ajouter cependant que les valeurs que j'avais données d'abord n'ont été indiquées que comme une série de relations numériques pouvant rendre des services dans l'analyse de la structure cristalline sans leur attribuer aucune signification physique.

Depuis lors, ont paru une série de travaux de Born et Lande, de Fajans, de Wasastjerna et dernièrement de Jones, qui ont étudié la question de dimensions d'ions d'une manière beaucoup plus complète. La seule contribution que j'aie faite à cette étude consiste à montrer que beaucoup de structures cristallines confirment les dimensions indiquées par ces savants. La grandeur d'un ion ne peut pas être définie avec précision et cette notion ne peut se justifier qu'en ce qu'elle facilite en première approxima-

tion la construction des modèles servant à élucider les structures cristallines.

En réalité, un champ de forces complexes entoure chaque ion, et la configuration de chaque molécule résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion. Nous savons que la force de répulsion augmente très rapidement quand les ions s'approchent les uns des autres; il en résulte que la distance de proximité maximum est à peu près la même, même pour des forces d'attraction de valeurs différentes. C'est là le fait physique grâce auquel la conception du rayon ionique peut représenter la réalité avec une grande approximation.

M. H.-E. Armstrong. — M. le professeur Bragg nous a indiqué que dans des composés tels que $K\,Cl\,O^4$, $K\,Mn\,O^4$, $K^2\,SO^4$, les quatre atomes d'oxygène sont disposés suivant les sommets d'un tétraèdre autour de l'atome central qui serait relié à eux tous. Je conteste qu'il soit prouvé d'une manière quelconque que les les quatre atomes d'oxygène sont liés de la sorte. Si des molécules telles que $K\,Cl\,O^4$ sont empilées les unes sur les autres, même en supposant la constitution

```
     O — O
KCl<     |
     O — O
```

elles peuvent parfaitement être rangées les unes à côté des autres, de manière que le chlore soit entouré de tous côtés par de l'oxygène La méthode des rayons X ne semble pas fournir de renseignements qui rendraient possible la division d'une masse cristalline en molécules individuelles.

La conception exprimée par les modèles des molécules de carbonate de calcium, suivant laquelle l'atome de carbone est en quelque sorte masqué comme s'il se trouvait entre trois atomes d'oxygène avec lesquels il serait lié de la même manière, est une conception que les chimistes ne peuvent accepter à moins qu'une preuve absolue de sa vérité ne leur soit fournie. Ma propre expérience m'a appris combien on est facilement trompé par l'usage des modèles atomiques où les atomes ne peuvent être serrés les uns contre les autres.

Si M. Bragg pouvait donner corps à ses idées en se servant du modèle à formes régulières qui puissent être serrées les unes contre les autres, il obtiendrait probablement des résultats mieux en accord avec les expériences des chimistes. La valeur attribuée à l'espace occupé par chaque atome d'oxygène semble susceptible de critique d autant plus qu'elle est basée sur des considérations autres que celles auxquelles on arrive par la simple analyse aux rayons X

Enfin, rappelant les nombreuses allusions de M. Lowry, au sujet de l'hydrogène considéré comme un élément multivalent, je proteste avec énergie contre cet écart de la pratique établie. Tout le système de structure en chimie organique est basé sur la conception, en complet accord avec l'expérience : que l'atome d'hydrogène est l'unité fondamentale et invariable de la valence.

M. W.-L. Bragg. — Je suis tout à fait d'accord avec M. Armstrong pour apprécier le danger qu'il y a de baser les arguments concernant la structure uniquement sur des modèles. Je me rends très bien compte de ce danger et n'ai fait usage des modèles que comme un moyen d'aider à l'analyse des structures, mais en laissant le dernier mot aux résultats de l'analyse radiographique qui doit indiquer la position réelle occupée par les atomes.

M. Swarts. — Dans le groupement SO^4, le soufre, d'après M. Bragg, occupe un volume si petit qu'il peut être complètement masqué par les quatre atomes d'oxygène qui l'entourent.

Comment s'explique le volume si petit occupé par cet atome ?

M. Bragg — L'atome de soufre occupe un si petit volume dans ce cas parce qu'il a complètement perdu sa couche électronique périphérique.

M. Swarts. — Quelle preuve en donnez-vous ?

M. W.-L. Bragg. — L'analyse par les rayons X nous indique la position centrale des atomes de soufre et d'oxygène dans le groupe SO^4. Actuellement, les résultats sont approximatifs, mais nous pouvons espérer qu'ils deviendront plus précis dans la

suite. Nous ne pouvons pas jusqu'ici indiquer de quelle manière les atomes de soufre et d'oxygène sont liés les uns aux autres. M. Swarts a signalé la difficulté de comprendre comment il se faisait que les atomes d'oxygène étant si rapprochés les uns des autres, il était encore possible d'intercaler un atome de soufre entre eux alors qu'en général l'ion $S^{=}$ paraît occuper un volume assez large dans la structure cristalline. Il me semble que nous devons accepter la notion du groupement serré des atomes dans ce radical, quelle que soit sa structure. Si nous acceptons les vues de M. Kossel, le groupe SO^4 se compose de quatre atomes $O^{=}$ entourant un atome S^{++++++} dépourvu de ses électrons de la série M et occupant un volume très petit. Il me semble qu'il y a là une impossibilité physique car on ne voit pas comment les électrons qui circulent autour des atomes d'oxygène pourraient éviter d'être attiré dans l'orbite de l'atome de soufre et de circuler autour de lui. Mais, même dans ce cas, nous devrions nous attendre à un empilement fort serré des atomes d'oxygène puisque ces atomes ne sont pas des ions séparés, mais sont attachés par des liaisons homopolaires, et nous arriverons à une approximation presque identique de l'atome d'oxygène et de soufre. Mais je préférerais laisser de côté la question de la structure du groupe dans son ensemble puisque nous n'avons pas de fait qui nous renseigne à ce sujet. Je donne simplement les résultats de l'analyse par les rayons X, desquels nous sommes à peu près certain. L'arrangement des atomes est certainement tétraedrique et le groupement occupe un volume qui est en rapport avec la grandeur des modèles qui vous sont présentés.

M. Armstrong. — Ces atomes d'oxygène ne sont pourtant pas des ions.

M. W.-L. Bragg. — Cela est vrai, mais comment les appeler ?

M. Job. — M. Bragg pourrait-il nous renseigner sur le volume de l'atome dans les métaux purs ? Ne pourrait-il calculer le volume occupé par cet atome en partant de la densité du métal et comparer ensuite le volume atomique ainsi obtenu à ceux indiqués pour les différents ions métalliques.

M. W.-L. Bragg. — Pour autant que je sache, nous ne pouvons encore, dans aucun cas, indiquer les champs de forces qui entourent les ions dans le cas de la structure des métaux. La raison en est que le rôle joué par les électrons qu'ils soient fixes ou libres est encore très incertain. Ainsi qu'on a souvent fait remarquer, dans les cristaux de calcium pur, les atomes de calcium occupent un volume supérieur à celui occupé par l'atome de calcium et d'oxygène réunis dans l'oxyde de calcium.

M. Duclaux. — Je pense que non seulement l'existence de groupes SO^4 en quelque sorte fermés sur eux-mêmes, tels qu'ils existent dans les modèles de M. Bragg, peuvent être admis par les chimistes, mais qu'ils peuvent seuls expliquer l'indépendance de la coloration de certains radicaux ($Cr\,O^4$, $Mn\,O^4$, etc.) par rapport aux conditions extérieures (état cristallisé, liquide, dissous non ionisé, ionisé). Cette indépendance exige que les groupements $Cr\,O^4$, $Mn\,O^4$ et par extension CO^3, SO^4, etc., soient insensibles aux champs extérieurs : le modèle de M. Bragg répond bien à cette condition.

Il semble résulter de là que tous les corps dont la coloration est due à un groupement qui se conserve au moment de la cristallisation (c'est-à-dire qui maintient son individualité) ne doivent pas changer de couleur en cristallisant; tandis que les sels très simples ne contenant que deux ou trois atomes subissent en cristallisant une modification complète de leurs liaisons et doivent en conséquence changer de couleur.

M. W.-L. Bragg — Je me sais trop ignorant dans ce domaine pour pouvoir donner une réponse à M. Duclaux. Nous avons des raisons d'admettre qu'en solution aussi bien que dans les cristaux les groupements tels que $Cr\,O^4$, SO^4, etc. ont des propriétés très semblables puisque leurs fréquences dans la région infrarouge sont approximativement les mêmes dans tous les cas. Il y a de la même manière certaines fréquences caractéristiques du groupement CO^3 qu'on trouve dans tous les carbonates. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que la couleur de l'ion $Cr\,O^4$ soit la même en solution que dans un cristal.

STRUCTURE

DES

MATIÈRES COLLOÏDALES A L'ÉTAT SOLIDE

PAR M. J. DUCLAUX

---

1. *Premières observations.* — Il est connu depuis plus d'un siècle que beaucoup de corps classés comme amorphes, c'est-à-dire ne présentant pas de faces cristallines, ont cependant des propriétés optiques très voisines de celles qui caractérisent les cristaux, et notamment la double réfraction. Il suffit, pour s'en apercevoir, de les placer entre deux glaces inclinées, l'une servant de polariseur et l'autre d'analyseur. C'est la méthode qu'a employée Malus en 1810, et dont il indique les résultats de la manière suivante [1] :

« J'ai placé dans les mêmes circonstances les parties fibreuses et transparentes des feuilles et des fleurs, les pellicules qui recouvrent l'aubier, de la soie, des laines et des cheveux blancs, des écailles, de la corne, de l'ivoire, des plumes, des peaux de quadrupèdes et de poissons, des coquilles, des fanons de baleine, et toutes ces substances ont modifié la lumière de la même manière que les corps cristallisés. Toutes ont, pour ainsi dire, un axe de réfraction ou de cristallisation, comme si elles étaient composées de molécules d'une forme déterminée, disposées symétriquement les unes par rapport aux autres.

» Cette observation, cependant, semble pouvoir s'expliquer de deux manières : ou bien ces substances sont bien réellement composées de particules organisées comme les cristaux, ou ce phéno-

---

(1) *Mémoires de l'Institut*, t. 11, 2e partie, 1810, p. 142.

mène tient aux propriétés générales de la lumière réfléchie et réfractée, que j'ai reconnues précédemment. »

Nous voyons par là, en premier lieu, que la biréfringence des corps organisés (nous dirions aujourd'hui des colloïdes à l'état solide) est un fait très général, ensuite que l'idée d'attribuer aux corps amorphes une structure microcristalline n'est pas nouvelle. C'est, en résumé, au développement de cette idée que nous allons assister.

La liste de substances biréfringentes donnée par Malus est assez longue pour qu'il ne soit pas nécessaire de donner d'autres exemples, à moins qu'ils n'offrent un intérêt spécial. Parmi ceux-ci je citerai l'observation de Brewster ([1]), qui a étudié en lumière polarisée les cristallins des yeux de poisson. Les apparences observées (divisions en secteurs, cercles concentriques, etc.) sont assez compliquées; mais il est remarquable qu'elles sont symétriques par rapport à l'axe de vision de l'œil. C'est sans doute le premier exemple connu dans lequel on voit correspondre, à la symétrie extérieure de l'organe, une symétrie moléculaire de même nature dans les parties qui le composent.

Un autre cas remarquable est celui de l'amidon, étudié notamment par Biot ([2]). Entre nicols croisés, un grain d'amidon (préférablement de pomme de terre, les phénomènes étant plus brillants en raison de la grosseur du grain et de sa surface lisse) montre une croix noire irrégulière, à branches tordues, ayant son centre au hile. Ici encore nous constatons que, si la biréfringence est en grandeur absolue à peu près la même dans les diverses régions du grain, ce qui prouve que la substance est partout la même, l'orientation de cette biréfringence est variable en chaque point. L'aspect de la préparation indique immédiatement comment varie cette orientation; si nous considérons le grain d'amidon comme formé de couches concentriques homothétiques, l'orientation est la même tout le long d'un rayon et en rapport constant avec la direction du plan tangent à la surface du grain, au point où il est coupé par ce rayon.

([1]) *Ann de Chim et de Phys*, 2e série, t 6, 1817, p. 431.

([2]) *Ibid.*, 3e série, t. 2, 1844, p. 100

Comme la formation du grain d'amidon se fait effectivement par couches concentriques, nous devons conclure de là que les particules qui se déposent à tout moment sont orientées par l'action des molécules déjà déposées, de telle sorte que l'analogie du grain d'amidon avec un cristal ne repose pas uniquement sur sa biréfringence, mais sur la similitude de son mode de formation. C'est là un fait que nous retrouverons plus tard.

2. *Le problème de la constitution des colloïdes.* — Le problème que nous cherchons à résoudre est celui de la structure atomique des substances colloïdales à l'état solide.

Nous savons actuellement déterminer dans les cristaux la position géométrique des atomes et donner numériquement leurs coordonnées. Le travail est beaucoup moins avancé pour les colloïdes.

On sait que les solutions colloïdales sont de nature micellaire c'est-à-dire qu'elles sont formées de particules extrêmement petites ou micelles en suspension dans un liquide. Ces particules ou micelles sont en tout l'analogue des molécules qui existent dans les solutions ordinaires ; elles sont seulement beaucoup plus grosses. Comme les molécules ordinaires, elles sont, suivant les cas, ionisées ou non ; la connaissance de leur composition chimique, de la nature et du nombre de leurs ions, suffit à donner l'explication de la plupart de leurs propriétés physiques et chimiques, ou plus exactement permet de comprendre ces propriétés en les ramenant aux propriétés de même nature des solutions ordinaires.

Il subsiste cependant un grand nombre de points obscurs, que la connaissance de la structure atomique de la micelle permettrait d'éclairer. Par exemple, on sait que les solutions ordinaires ont, dès le moment de leur formation, leurs propriétés définitives ; tandis que les solutions colloïdales sont souvent dans un état, en quelque sorte métastable, se traduisant par une modification lente et irréversible de leurs propriétés. Il semble qu'il se produise un réarrangement des atomes dans la micelle, c'est-à-dire une modification de cette structure que nous cherchons à définir.

De même les rapports de la micelle avec le solvant sont encore inconnus. La théorie de la *solvatation* attribue une très grande importance à la combinaison entre la micelle et le solvant ; mais

elle est obligée d'admettre comme hypothèse cette combinaison, dont l'existence n'est pas démontrée et dont la possibilité est encore dépendante de la structure de la micelle. Les uns, en effet, se la représentent comme une éponge que le solvant gonfle, les autres comme un cristal massif, et jusqu'à présent l'expérience n'a pas permis de donner de preuve décisive (hors un certain nombre de cas) dans un sens plutôt que dans l'autre.

La nature exacte de la stabilité des colloïdes et du phénomène de la coagulation donne aussi lieu à des interprétations entièrement contradictoires, chacune étant appuyée par des arguments qui ne sont pas décisifs. On peut donc dire que les études permettant de définir la structure atomique des micelles ont, au point de vue de la chimie colloidale, une très grande importance.

Mais cette importance est encore bien plus grande si nous considérons les colloïdes, non plus à l'état de solution, mais à l'état solide. Ici, la comparaison avec les solides cristallisés ne révèle que des différences inexplicables. Tout ce qui se rapporte à l'état des matières colloïdales solides et à leur formation à partir des solutions micellaires est obscur; et nous n'avons aucune réponse à faire aux questions que l'expérience et la pratique nous posent à chaque instant.

Par exemple, comment se fait-il que le caoutchouc, la gomme arabique ou la nitrocellulose donnent par évaporation de leurs solutions des masses cohérentes et résistantes, tandis que la plupart des colloides minéraux donnent des poudres à peine agglomérées, comme l'oxyde ferrique ou l'or, par exemple ?

Comment se fait-il que les colloïdes solides sont souvent des corps plastiques, supportant sans se rompre des déformations étendues, tandis que les cristaux sont presque indéformables ? Un fil de caoutchouc de bonne qualité supporte un allongement de 1200 pour 100, un fil de cellulose, de 20 à 30 pour 100 quand il est sec et jusqu'à 100 pour 100 quand il est humide; tandis qu'un cristal ou un autre colloide comme une masse d'argile sèche ne supporte aucune déformation.

Lorsqu'un fil de caoutchouc s'allonge, il y a nécessairement ou bien déformation des molécules, ou bien glissement des molécules les unes sur les autres; nous ne comprenons pas pourquoi ce glissement est possible alors que pour le verre, par exemple, il ne

l'est pas. La seule analogie mécanique que nous pourrions invoquer est celle des métaux; mais elle n'éclaircit en rien le problème.

Nous pourrions poser bien d'autres questions dont la solution importe à la science pure, et dans une bien plus forte mesure encore à la technique. Des industries très puissantes, comme celle des matières plastiques, celles du caoutchouc ou de la soie artificielle, reposent justement sur l'utilisation de ces propriétés mécaniques des colloïdes à l'état solide, propriétés dont nous n'avons pas l'explication; et elles sont en conséquence obligées de résoudre par une voie empirique fort incertaine toutes les difficultés qu'elles rencontrent.

3. *Résultats de l'étude chimique.* — Jusqu'ici la méthode chimique, c'est-à-dire l'analyse sous ses diverses formes, ne nous fournit aucune explication. La raison n'en est pas dans une impuissance théorique de la méthode, mais dans les grandes difficultés expérimentales qu'elle rencontre En voici deux exemples :

L'amidon et la cellulose ont la même composition élémentaire $C^{6}H^{10}O^{5}$, mais leurs propriétés sont bien différentes. Les méthodes de la chimie nous ont appris que tous deux dérivent du glucose par condensation. Mais l'un en dérive par l'intermédiaire du maltose et l'autre par le cellobiose, on comprend donc que leurs propriétés puissent être différentes, mais sans pouvoir dire en quoi. Si nous pouvions isoler et caractériser les produits de condensation plus élevés (car il y a bien des intermédiaires entre le maltose et l'amidon), nous comprendrions beaucoup mieux la nature de ces différences. Mais on sait combien ces études sont longues et difficiles.

Prenons maintenant deux nitrocelluloses de même teneur en azote, dont l'une donne un celluloïd de bonne qualité et l'autre un celluloïd cassant. Entre les deux l'analyse chimique ne révèle pas de différence essentielle. On pourrait supposer que ces différences n'existent pas; il est beaucoup plus probable qu'elles existent, mais ne sont pas très supérieures aux erreurs possibles. Ici encore ce sont des difficultés expérimentales qui limitent l'efficacité de la méthode chimique; et pour qui connaît la difficulté d'ajouter une décimale de plus à un résultat analytique, ces difficultés apparaissent comme bien décourageantes.

4. *Les propriétés optiques.* — Il n'y a aucune raison de principe pour que l'étude des propriétés optiques des matières colloïdales ne donne pas d'aussi bons résultats que l'étude des propriétés optiques des cristaux, des composés organiques ou des complexes minéraux. Seulement nous verrons que les difficultés sont beaucoup plus grandes et que, faute d'avoir bien reconnu la nature des problèmes à résoudre, certains expérimentateurs ont tiré de leurs mesures des conclusions hâtives et inacceptables.

Nous sommes amenés à diviser l'étude des propriétés optiques en deux chapitres, suivant que nous emploierons, comme réactifs, les rayons du spectre visible ou les rayons X. Mais avant d'entrer dans le détail, nous délimiterons le champ de notre étude.

Nous laissons en dehors tout ce qui se rapporte à la constitution des micelles qui, comme celles d'or, de silice, etc., ne donnent pas, en se rassemblant, une masse (ou gel) réversible [1]. La conclusion générale de leur étude est, comme on sait, conforme aux idées théoriques émises bien antérieurement par de Weimarn : c'est-à-dire que ces micelles sont de petits cristaux.

Nous laissons également en dehors (malgré de très grandes analogies) tout ce qui se rapporte aux savons, oléates, sels de cholestérine, etc. En effet, si les savons en solution donnent des hydrosols colloïdaux — les travaux de Mc Bain et de ses collaborateurs à ce sujet sont universellement connus — les savons à l'état solide sont des cristalloïdes [2] Il serait impossible d'en parler ici, sans être entraîné dans l'étude des corps smectiques de G. Friedel, qui est tout à fait en dehors de notre sujet.

Double réfraction.

5. *Double réfraction accidentelle.* — Nous avons reconnu sur l'amidon, la cellulose, etc., des phénomènes que nous pouvons qualifier de double réfraction *naturelle*, puisque nous les observons sur des produits tels que la nature nous les offre. Il existe aussi,

---

[1] *Voir* ALEXANDER SCOTT, *Fourth Report on Colloid Chemistry*, p. 222 (British Association, 1922).

[2] MC BAIN, *Nature*, t. 113, 1924, p. 534, et t. 114, 1924, p 49. — DE BROGLIE et FRIEDEL, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 738.

comme on le sait, une double réfraction *accidentelle* donnant lieu aux mêmes apparences cristallines [1].

Cette double réfraction se manifeste toutes les fois qu'un liquide ou un corps isotrope est soumis à des efforts dirigés capables de produire une orientation soit des molécules mêmes du liquide, soit de corps en suspension. Ces efforts peuvent être d'origine mécanique (liquides en mouvement; biréfringence du verre trempé ou déformé); magnétique (phénomène de Majorana) ou électrique (phénomène de Kerr), ou bien encore ils peuvent provenir de l'existence de forces de cohésion (phénomènes d'orientation aux surfaces de séparation entre deux phases). Non seulement cette double réfraction accidentelle est un phénomène très général, mais très souvent elle se manifeste avec une intensité particulière sur des produits colloïdaux; c'est le cas notamment pour la double réfraction des solides déformés (gélatine, gommes); des liquides en mouvement (baumes, solutions gélatineuses) et aussi pour celle des liquides placés dans un champ magnétique (fer dialysé). On peut donc se demander si la double réfraction soi-disant naturelle des colloïdes naturels ne serait pas simplement le même phénomène dû, non pas à une particularité de la constitution de ces produits, mais à des conditions spéciales dans lesquelles ils se trouveraient toujours par suite de leur mode de formation.

Une cause magnétique ou électrique ne peut pas être invoquée; on peut, par contre, penser à un état permanent de tension. Il est très concevable que les couches successives d'un grain d'amidon soient tendues les unes sur les autres, car l'amidon résulte d'un processus d'anhydrisation nécessairement accompagné d'une diminution de volume. Contre une pareille manière de voir, on ne peut invoquer ni la grandeur de la biréfringence, bien supérieure à celle de verre trempé, ni sa permanence. En effet, d'une part, la grandeur de la biréfringence est en rapport avec celle de la déformation, et celle-ci pourrait être bien plus grande dans le cas de l'amidon que dans celui du verre; et, d'autre part, nous voyons que certains tissus végétaux, auxquels l'amidon est assimilable pour sa compo-

---

(1) De Metz, *La double réfraction accidentelle des liquides*. — Chwolson, *Traité de Physique*, t. 2, p. 874-886. — Cotton et Mouton, *Les Ultramicroscopes*. — Krueger, *Zeit. physik. Chem.*, t. 109, 1924, p. 438.

sition, conservent, sous des tractions allant jusqu'à 100^{kg} par centimètre carré, une rigidité absolue.

Des considérations de symétrie ne peuvent pas non plus être invoquées; car, en supposant que les couches d'amidon soient tendues les unes sur les autres, la position des axes optiques en tout point serait fixée par l'orientation de la surface en ce point et toutes les couches seraient optiquement homothétiques comme l'expérience le montre en effet.

En réalité, au point de vue de nos idées actuelles, l'hypothèse de la tension ne peut être éliminée à cause de l'impossibilité de définir l'état *non tendu* ou normal. Pour les corps qui peuvent être isotropes comme les liquides ou le verre recuit, l'état normal est celui dans lequel l'isotropie est réalisée, et cette définition est suffisante pour l'optique géométrique et pour l'optique de Fresnel, qui est, elle aussi, une optique géométrique par rapport à l'optique des quanta. Mais cette définition n'empêche pas qu'il existe, soit dans l'intérieur d'une molécule, soit entre une molécule et sa voisine, des tensions qui, sans troubler l'isotropie, se traduisent au point de vue chimique par la labilité et au point de vue physique par des particularités des spectres d'absorption, par exemple. Il suit de là que la notion d'état naturel ou normal est toute relative, puisque nous retrouvons, en poussant la dissection assez loin, un état de tension caché sous un état normal.

Nous pourrions évidemment distinguer entre les tensions intérieures à la molécule (1) et les tensions extérieures provenant du voisinage des autres molécules; mais au point de vue expérimental cette distinction implique entre autres la possibilité de soustraire une molécule à l'action des autres, c'est-à-dire de l'amener à l'état gazeux. Or, on sait assez qu'aucun colloïde ne peut être amené à l'état gazeux sans changer de nature; l'expérience est donc impossible.

En réalité, notre seule manière d'échapper à ces difficultés est d'arriver à définir expérimentalement un *état normal* pour nos corps colloïdaux. Si nous arrivons, par plusieurs procédés, à donner à une matière colloïdale solide un état homogène avec des pro-

(1) Ou à la micelle. Nous retrouverons plus tard, sous une forme un peu différente, la question des tensions intérieures à la micelle.

priétés optiques constantes, nous pourrons dire que ces propriétés sont des propriétés intrinsèques indépendantes des forces extérieures et commandées par la constitution même de la molécule (ou micelle). C'est la preuve qui, comme nous le verrons plus loin, a pu être donnée dans le cas de la cellulose; et le fait que dans cet état normal la cellulose reste biréfringente rend extrêmement probable, qu'il en serait de même pour les autres colloïdes naturels et que, par suite, ils ne sont pas susceptibles d'exister sous une modification isotrope.

6. *Superposition des deux biréfringences.* — La double réfraction accidentelle ou acquise peut, bien entendu, être superposée à la double réfraction naturelle. Enfin il arrive, quand on opère sur des corps déformables, qu'une fois la limite d'élasticité dépassée la cessation de l'effort qui avait fait naître la biréfringence accidentelle ne ramène pas le corps à l'état primitif. C'est ce qui résulte notamment des mesures d'Ambronn; dans ce cas, la substance employée n'est plus ni à l'état normal, ni à l'état tendu et doit plutôt être considérée comme ayant subi une transformation polymorphique dont nous étudierons tout à l'heure la signification.

7. *Cellulose et dérivés.* — Si des constatations nombreuses ont été faites, depuis Malus, sur la biréfringence naturelle des corps organisés, les seuls de ces corps qui aient fait le sujet d'une étude systématique sont la cellulose et ses dérivés. L'étude de leurs propriétés optiques a été poussée, comme nous le verrons, jusque sur le terrain industriel.

Les premières observations montraient simplement la biréfringence par le rétablissement de la lumière et les couleurs entre nicols croisés. Une première étude a été faite par Nageli, qui a cherché à définir un système optique équivalent à la fibre et a, de plus, étudié les dérivés nitrés.

On sait que si l'on traite du coton par des mélanges contenant de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et de l'eau en proportions variables, il se forme des dérivés nitrés de la cellulose avec une teneur en azote variable pouvant aller jusqu'à 14 pour 100. Un stade intermédiaire particulièrement intéressant est celui de la nitrocellulose à 11 pour 100 d'azote environ, qui est soluble dans

le mélange d'éther et d'alcool, ainsi que dans l'alcool camphré, et sert à préparer soit le collodion, soit le celluloïd.

La nitration respecte entièrement la forme de la fibre et aussi, chose plus curieuse, sa résistance mécanique. Au microscope ordinaire la fibre nitrée et la fibre primitive sont identiques. Mais il n'en est plus de même au microscope polarisant. La fibre primitive rétablit la lumière en donnant des teintes vives et variées avec prédominance du jaune et du rouge. La fibre nitrée à 11 pour 100 d'azote est isotrope; la fibre à 14 pour 100, nitrée au maximum, est de nouveau cristalline avec une teinte bleue. D'après Nageli (¹), la fibre primitive a les propriétés d'un cristal positif et la fibre nitrée au maximum celles d'un cristal négatif; on peut donc concevoir la marche de la nitration comme s'accompagnant d'une variation progressive dans la longueur des axes, d'une valeur plus grande que l'unité à une valeur plus petite.

Les phénomènes sont assez réguliers pour que, à la suite des observations de M. de Chardonnet (²), l'examen microscopique en lumière polarisée des fibres de coton soit encore employé aujourd'hui pour suivre la marche de la nitration dans certaines industries fondées sur l'emploi de la nitrocellulose (soie artificielle). A vrai dire, la valeur de la méthode a été contestée (³); mais en raison des grandes différences d'aspect et de diamètre des fibres de coton, il n'est pas surprenant qu'il faille, pour la mettre en œuvre, une certaine habileté et une grande expérience.

Si, d'un côté, l'industrie de la soie artificielle a profité des études scientifiques faites sur la cellulose, elle a rendu, d'autre part, à la science le service de lui préparer, sous une forme nouvelle, des produits cellulosiques. Je rappelle que la première soie artificielle, la soie de Chardonnet, s'obtient en filant par des capillaires en verre une solution concentrée de nitrocellulose dans un mélange d'alcool et d'éther. Le fil de nitrocellulose est ensuite traité par un bain de sulfure qui élimine les groupes nitrés à l'état de nitrite alcalin ou alcalino-terreux et reconstitue la cellulose. Celle-ci n'est

(¹) Cité par AMBRONN, *Koll. Zeit.*, t. 13, 1913, p. 200.

(²) *Comptes rendus*, t. 106, 1888, p. 633.

(³) WORDEN, *Nitrocellulose Industry*, p. 44. — Voir aussi HUBNER et POPE, *Journ. Soc. Chim. Ind.*, 1904, p. 404. — AMBRONN, *loc. cit.*

pas d'ailleurs, au point de vue chimique, identique à la cellulose primitive . elle est dégradée ou dépolymérisée, ce qui se traduit par une moindre résistance mécanique et aussi par une moins grande résistance vis-à-vis des réactifs chimiques et particulièrement des alcalis.

Cependant, ces différences sont de l'ordre de celles que l'on observe entre des variétés naturelles différentes de cellulose; nous considérons donc que la soie artificielle est une variété nouvelle de cellulose.

Le fil de nitrocellulose, tel qu'il sort des filières. est isotrope; étant bien régulier et de surface lisse, il est à peu près invisible entre nicols croisés (1). Après dénitration, il donne de nouveau des couleurs; ces couleurs sont beaucoup plus vives que celles du coton, à cause de la bien plus grande régularité de la fibre. Elles sont cependant de même nature; de telle sorte que nous arrivons à la conclusion que la nitration, la dissolution, la filature et la dénitration respectent les propriétés cristallines de la cellulose. Ceci est d'autant plus intéressant que les conditions dans lesquelles est formée la fibre de soie diffèrent de tout au tout des conditions dans lesquelles se forme la fibre naturelle de coton; la première est formée mécaniquement par étirement d'un collodion à une vitesse de l'ordre de 1^m par seconde; l'autre est formée chimiquement à une vitesse environ 10 millions de fois plus petite. Il y a là un argument très fort en faveur de la nature cristalline de la cellulose.

8. *Symétrie de la fibre de cellulose.* — Une étude quantitative très soignée de la fibre de cellulose (coton ou préférablement ramie, dont les fibres sont plus régulières et plus lisses) a été faite par Ambronn (2), qui a cherché à définir exactement les caractères optiques de cette fibre. Parmi les conclusions d'Ambronn, les suivantes sont à retenir ici :

(1) On fabrique aujourd'hui une nouvelle qualité de soie artificielle formée d'acétate de cellulose. D'après DE MOSENTHAL (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 26, 1907, p. 444, le triacétate (maximum d'acétylation) apparaît bleu comme le coton au maximum de nitration. D'après mes observations, une soie dont le degré d'acétylation est un peu moindre est isotrope comme la nitrocellulose pour collodion. Il y aurait donc parallélisme entre les propriétés optiques des nitro et acétocelluloses.

(2) *Koll. Zeit.*, t. 13, 1913, p. 200.

Une fibre naturelle de ramie a les propriétés d'un cristal biaxe positif, l'axe de la fibre correspond au plus grand indice, le rayon d'une section droite au plus petit et la tangente à cette section droite à l'indice moyen.

L'isotropie pour un certain degré de nitration n'est qu'apparente, car elle ne se manifeste pas simultanément pour toutes les longueurs d'onde. Par exemple, si l'on suit sous le microscope la marche de la dénitration (teneur en azote progressivement décroissante), l'isotropie se manifeste d'abord pour les rayons rouges, puis traverse le spectre pour arriver au violet lorsque la teneur en azote est un peu plus faible. Ce que l'on observe est donc un phénomène de dispersion des axes qui n'est aucunement équivalent à une isotropie réelle ([1]).

Tout enfin se passe comme si pendant la nitration l'anisotropie des micelles était modifiée sans que leur assemblage change de nature.

Pour définir le genre de symétrie de la fibre, nous pouvons nous appuyer sur la première conclusion d'Ambronn; mais il semble bien qu'elle doive être interprétée. En effet, nous ne pouvons admettre que la fibre soit un cristal biaxe, puisque cela entraîne son homogénéité. Or, si elle était homogène, l'ellipsoïde des indices devrait par raison de symétrie être de révolution autour de l'axe de la fibre et celle-ci serait uniaxe. Il faut probablement comprendre que la fibre a une structure rayonnée analogue à celle d'une cheminée d'usine en briques, les briques étant biaxes. Toutes les sections droites sont identiques; dans une section droite, tous les rayons ont les mêmes propriétés à une rotation près autour du centre de la section. L'ensemble forme ce qu'on pourrait appeler un bacillocristal par analogie avec un sphérocristal.

Une telle structure est évidemment peu favorable à l'étude des propriétés optiques de la cellulose, puisque les éléments de la fibre que nous avons assimilés à des briques sont de dimension ultramicroscopique. Il existe heureusement des méthodes pour obtenir de la cellulose sous forme homogène.

([1]) Quand la fibre est teinte, la double réfraction est accompagnée de dichroïsme, celui-ci est encore très fort pour les degrés de nitration qui suppriment la biréfringence (AMBRONN, *loc. cit.*).

9. *Lames de cellulose.* — En 1920, M. Mauguin [1] a reconnu sur une feuille de cellulose préparée par un procédé chimique (cellophane), les propriétés optiques suivantes : la matière, qui se présente sous la forme de feuilles très minces (de $0^{mm},02$ à $0^{mm},05$), est fortement biréfringente et biaxe. L'axe Np de l'ellipsoïde des indices est normal au plan de la lame; les deux autres sont parallèles aux bords de la feuille. Les valeurs des indices sont les suivantes :

$$Ng = 1,5446$$
$$Nm = 1,5367$$
$$Np = 1,5310$$

c'est-à-dire que la biréfringence est supérieure à celle du quartz [2].

Des constatations analogues ont été faites indépendamment par M. Ch. Fabry et M. A. Cotton [3].

10. *Forces d'orientation.* — D'après la description qui en a été donnée [4], la cellophane résulte, comme la soie dite *viscose*, de la coagulation d'une solution de sulfocarbonate de cellulose dans la soude caustique. Cette solution est débitée par une fente étroite plongée dans un bain acide; au contact de ce bain, le sulfocarbonate est détruit avec régénération de la cellulose [5].

Pendant cette régénération, la masse, qui était isotrope (comme le collodion dans la fabrication de la soie), prend des propriétés cristallines identiques (avec quelques restrictions qu'il n'est pas

---

[1] Les résultats de M. Mauguin n'ont été publiés qu'en 1924 (*Journal de Physique*, 1924, p. 60 S).

[2] D'après Ambronn, la différence de marche des rayons ayant traversé une fibre de ramie de $0^{mm},02$ de diamètre est $2\lambda,8$ pour le bleu et $1\lambda,9$ pour le rouge. Ces nombres correspondent à une différence d'indice de 0,06 environ. La cellophane est donc relativement peu biréfringente par rapport à la cellulose naturelle.

[3] *Journal de Physique*, 1924, p 59 S.

[4] *Technique moderne*, t. 6, 1913, p. 398.

[5] Cette cellulose n'est pas identique à la cellulose dont on est parti pour former le sulfocarbonate. Comme celle obtenue par dénitration, elle est dépolymérisée, c'est-à-dire que certaines micelles au moins (il est peu vraisemblable que l'action porte sur la totalité) sont divisées en micelles plus petites. Nous n'avons sur cette transformation aucun renseignement quantitatif.

utile d'examiner) sur toute la longueur d'un fil ou d'une lame. Ceci ne peut s'expliquer que si des forces d'orientation s'exercent sur les micelles au moment où elles reprennent l'état solide.

Parmi ces forces, la plus importante résulte de la viscosité élevée du liquide qui s'écoule. Ce liquide n'a pas une rigidité sensible; donc le glissement est nul au contact des parois du capillaire qui le débite. Le diamètre du capillaire est voisin de $0^{mm},1$; la vitesse moyenne du liquide est voisine de 50^{cm} par seconde. La vitesse réelle est maxima au centre du capillaire et atteint le double de la vitesse moyenne, soit 1^{m} par seconde. Si nous prenons deux points du collodion qui se présentent ensemble à l'entrée du capillaire, l'un au centre et l'autre aux 0,7 du rayon, soit à $0^{mm},03$ environ du premier, nous verrons qu'à la sortie leur distance sera devenue 3^{mm}, tandis que par suite de l'évaporation du solvant le second se sera rapproché de l'axe et n'en sera plus qu'à moins de $0^{mm},02$. Une file de micelles qui se présentaient normalement à l'axe de l'écoulement sort donc en faisant avec cet axe un angle inférieur à un tiers de degré; et comme la solidification est très rapide (une fraction de seconde) et la viscosité très grande, il est probable que les molécules n'ont pas le temps de se réarranger et qu'elles se solidifient dans la direction que leur a donnée l'écoulement. C'est dire que si elles ont une forme différant tant soit peu de la forme sphérique, le laminage auquel elles sont soumises les aura orientées de manière à peu près parfaite. Ceci explique, si du moins nous admettons que ces micelles soient individuellement anisotropes, la formation d'un axe optique dirigé dans le sens de l'écoulement comme il en existe un dans la soie et dans la cellophane.

Mais si cet effet était le seul, il semble que les autres orientations des micelles étant quelconques, le résultat devrait être un cristal uniaxe et non biaxe. Par suite, il est nécessaire qu'à l'action de l'écoulement se superpose une deuxième force capable d'imposer aux micelles une deuxième direction privilégiée.

On peut d'abord supposer une action des micelles les unes sur les autres, action identique par son principe avec celle qui oriente les unes par rapport aux autres les molécules des cristaux ordinaires; dans ce cas, la cellulose serait dans son *état normal* (tel que nous l'avons défini plus haut) biaxe, et les diverses formes de cellulose que nous étudions seraient des formes *troublées*.

Ou bien on peut supposer que les forces sont extérieures et résultent de l'existence de surfaces de séparation. Par exemple, dans le cas de la cellophane, la deuxième orientation serait due aux forces de cohésion au contact de la solution de sulfocarbonate et du bain coagulant. L'action coagulante est une action dirigée, puisqu'elle résulte de la réaction les unes sur les autres de substances distribuées suivant des plans parallèles au plan d'écoulement; il ne serait pas étonnant que le produit de la coagulation fût lui-même dirigé. Dans ce cas, la forme normale de la cellulose pourrait être uniaxe et les formes que nous observons seraient des formes *dirigées*.

Nous allons voir que l'expérience permet de décider en faveur de la deuxième hypothèse.

11. *Cellulose uniaxe.* — En préparant dans les conditions nouvelles des feuilles de cellulose, j'ai obtenu des résultats qui me paraissent suffisants à préciser la nature optique de la cellulose et qui, s'ils étaient étendus, permettraient sans doute aussi de préciser les relations entre la cellulose et ses éthers. Les expériences seront décrites en détail dans un autre Recueil; elles peuvent être résumées ainsi :

Si l'on coule, avec certaines précautions, une solution de nitrocellulose sur une plaque de verre et si l'on abandonne le tout à une dessiccation très lente [1], on peut obtenir des feuilles à faces parallèles d'épaisseur bien constante. Cette épaisseur peut être variée dans de grandes limites; dans mes expériences elle a varié entre 0,04 et 2^{mm}.

Les lames de nitrocellulose ainsi obtenues ont les propriétés d'un cristal uniaxe taillé perpendiculairement à l'axe. Leur biréfringence est, comme on pouvait s'y attendre (la nitrocellulose étant à environ 11 pour 100 d'azote), très faible en tout cas; elle est d'ailleurs variable d'un échantillon à l'autre et quelquefois insensible. En lumière convergente, avec des épaisseurs de plusieurs millimètres, on aperçoit quelquefois le premier anneau; le plus souvent

[1] Je n'affirme nullement que la lenteur de la dessiccation soit indispensable à la production de la biréfringence. Elle a pour but d'obtenir une plus grande régularité d'épaisseur des lames.

on ne voit que la croix noire et, une fois, il m'est arrivé que le champ reste entièrement obscur. Je n'ai pas reconnu avec certitude la cause de ces variations. On pourrait être tenté de croire, par comparaison avec les résultats d'Ambronn, qu'elles tiennent à de faibles différences dans la teneur en l'azote; mais cette hypothèse doit être rejetée, car un même échantillon de nitrocellulose donne des feuilles de biréfringence variable. Je crois plutôt qu'elles sont liées à des différences dans l'état physique, car en mesurant la densité des feuilles de nitrocellulose, on trouve des nombres qui diffèrent les uns des autres de près de 10 pour 100. Six préparations différentes donnent, par exemple, les nombres suivants :

1,485 1,460 1,618 1,47 1,616 1,565

Si l'on retransforme ces feuilles en cellulose par la dénitration, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, leur biréfringence augmente dans de grandes proportions. La feuille dénitrée, qui a perdu environ 38 pour 100 de son poids, est encore un cristal uniaxe taillé perpendiculairement à l'axe. Lorsque la préparation est bien réussie, les anneaux sont aussi réguliers et aussi beaux que ceux du quartz. Je n'ai pas fait de mesures d'indices; mais un examen grossier fondé sur le diamètre des anneaux montre que la biréfringence est environ les $\frac{3}{2}$ de celle du quartz, c'est-à-dire que la différence des indices est voisine de 0,014

Le résultat essentiel des mesures est que, quel que soit le procédé employé pour préparer la feuille de cellulose, *la biréfringence est toujours la même*, aux erreurs d'expérience près. J'ai fait varier :

1° La nature du solvant de la nitrocellulose; alcool-éther, formiates de méthyle et d'éthyle et leurs mélanges avec les alcools méthylique et éthylique. Ces solvants ont des points d'ébullition très différents et, par suite, les conditions de la dessiccation sont différentes aussi :

Le formiate de méthyle bout à.	33°
Le formiate d'éthyle bout à.	54°
L'alcool-éther bout à.,................	de 35° à 78°
L'alcool méthylique bout à..	64°

2° L'épaisseur de la feuille, entre les limites de $0^{mm},04$ et $0^{mm},4$.

3° La durée de la dessiccation, en admettant plus ou moins d'air : cette durée était toujours de plusieurs jours.

4° La composition du bain dénitrant, qui peut être rendu plus ou moins actif. Il est essentiel que ce bain soit formé de sulfhydrate d'ammonium et non de sodium, car la plus petite quantité de soude libre a une grande influence sur le résultat. Les propriétés, tant optiques que mécaniques, sont profondément altérées en bain alcalin.

Les nombres obtenus (en unités arbitraires) pour la biréfringence de 12 préparations différentes sont les suivants :

600	560	590	585	595	590
585	560	610	630	600	600

Ces divers nombres ne diffèrent pas de quantités supérieures aux erreurs possibles.

Il semble qu'on puisse conclure de là que nous disposons d'un moyen pour amener la cellulose sous une forme normale [1], indépendante des conditions de préparation; résultats auxquels il ne semble pas qu'aucun autre procédé puisse conduire. Sous cette forme normale, la cellulose a des propriétés optiques constantes; l'expérience montre qu'elle a aussi une densité constante [2], à l'inverse de ce qui se produisait pour la nitrocellulose. Il nous reste à voir si la biréfringence constatée est naturelle ou si elle peut être attribuée à une tension.

La coulée du collodion et son séchage se faisant sur une surface horizontale de verre, les seules tensions pouvant se produire sont parallèles à cette surface; et elles devraient disparaître au moment où la feuille sèche est enlevée de son support. Toutefois, on pourrait dire qu'à ce moment l'effet est acquis. Mais si ces forces (qui existent, en effet) avaient un rôle actif dans la formation de la biréfringence, il serait invraisemblable que la grandeur de cette

(1) La cellulose peut être dissoute dans l'acide sulfurique. Si la solution est étendue sur une lame de verre, coagulée par l'eau et séchée, il en résulte encore une forme de cellulose uniaxe avec un axe normal à feuille.

(2) Six échantillons ont donné les nombres suivants :

1,49	1,47	1,50	1,50	1,49	1,50

biréfringence ne dépendît pas de l'épaisseur de la feuille ou de la nature du solvant; car celui-ci ayant d'un cas à l'autre des propriétés dissolvantes très différentes, et contenant comme constituant le moins volatil soit un solvant de la nitrocellulose (alcool méthylique), soit un non-solvant (alcool éthylique), le degré de concentration auquel la masse devient rigide et auquel les tensions peuvent commencer à se produire est tout à fait différent d'une expérience à l'autre.

Pour mettre hors de doute ce point très important, j'ai fait un certain nombre d'expériences en ajoutant au collodion un plastifiant non volatil (l'acétamide) qui a pour propriété d'être soluble dans l'eau et de disparaître pendant la dénitration. Par suite de la présence de ce plastifiant, les tensions devaient être très diminuées. La biréfringence n'a pas été modifiée.

Nous conclurons donc qu'à l'état normal la cellulose est assimilable à un cristal uniaxe et que les variétés biaxes sont des variétés orientées.

Pour ce qui est de la grandeur absolue de la biréfringence, il n'est pas probable que les nombres donnés plus haut représentent des constantes véritables, mais qu'ils doivent dépendre de la température à laquelle l'évaporation s'est faite. En effet, l'action mutuelle des molécules, qui tend à les faire disposer parallèlement, est contrariée par l'agitation thermique : il est vraisemblable que le parallélisme n'est pas parfait, et ceci d'autant moins que la température est plus élevée; de telle sorte que la biréfringence observée n'est pas le maximum de ce qu'on peut obtenir. Pour voir s'il en est réellement ainsi, il suffirait de répéter les expériences en faisant varier la température d'évaporation, les limites naturelles imposées par la nature des produits étant environ $+100^{\circ}$ et -100°. Je n'ai pas entrepris ces expériences.

Je note aussi que des expériences faites sur des nitrocelluloses de fabrication différente m'ont donné des celluloses dont les biréfringences différaient de quantités supérieures aux erreurs d'expérience. Ce point cependant serait à revoir, en raison de la présence possible d'impuretés dans les nitrocelluloses du commerce.

12. *La cellulose, corps nématique.* — Il suit de ce qui précède une très grande analogie entre la cellulose et les corps nématiques

de G. Friedel [1]. Je rappelle que ces corps sont ceux dont les molécules ont, à l'état normal, un axe orienté dans une direction commune, les autres axes ayant une direction quelconque, de telle sorte que l'ensemble se comporte comme un cristal uniaxe : ce sont exactement les caractères de la cellulose. De plus, les corps nématiques ne sont pas stratifiés, à l'inverse des corps smectiques. Il semble bien qu'il en soit de même de la cellulose. A vrai dire 'on a bien observé, comme nous le verrons dans la dernière partie de cette étude, des interférences par la diffraction des rayons X sur la cellulose : mais nous verrons en même temps que l'expérience a été mal interprétée et que le résultat ne peut rien nous apprendre sur la structure de la cellulose à l'état solide.

On sait d'ailleurs que dans un échantillon donné de cellulose, il existe des micelles de grosseur très différente ; la coexistence de ces micelles est évidemment un obstacle absolu à la formation des plans réticulaires qui caractérisent les corps smectiques.

13. *Biréfringence des collodions.* — Nous avons vu qu'une lame de nitrocellulose formée par évaporation d'un collodion sur verre avait ses micelles orientées. La faiblesse de la biréfringence tient dans ce cas non pas à un défaut d'orientation, mais à ce que la matière elle-même est presque isotrope.

Contrairement à ce qui se passe pour les cristaux, il n'y a pas de discontinuité entre la nitrocellulose solide et sa solution. Le corps dissous et le solvant sont miscibles en toute proportion. Il résulte de là par continuité que les collodions aussi doivent être biréfringents au contact d'une paroi de verre qui amorce l'orientation. Cette biréfringence qui ferait des collodions aussi des liquides nématiques ne semble pas avoir été observée. Cela peut être dû à la circonstance malheureuse qui fait que les nitrocelluloses les plus faciles à étudier sont pratiquement isotropes. Il pourrait être intéressant d'étudier les solutions des nitrocelluloses les plus fortement nitrées qui sont solubles par exemple dans le formiate de méthyle ou l'acétone, et dont la biréfringence est notable, bien que d'après Ambronn elle ne dépasse pas environ un sixième de celle de la cellulose.

---

[1] *Annales de Physique*, t. 18, 1922, p. 336.

14. *Les causes de la biréfringence.* — Une question très longuement débattue est la suivante : quelles sont les causes de la biréfringence de la cellulose, ou quelle doit être sa structure pour expliquer cette biréfringence ?

Pendant longtemps la discussion s'est poursuivie, sans résultat décisif, entre deux théories (1). D'après l'une, les micelles sont des corps spontanément anisotropes ; d'après l'autre, elles doivent leur anisotropie à des tensions intérieures. Or, nous avons vu plus haut qu'il était impossible de définir ces tensions. Comme d'ailleurs, si elles existent, elles existent aussi bien dans des corps isotropes, on peut juger que le sujet sort entièrement des limites dans lesquelles une discussion peut être profitable.

D'ailleurs, la biréfringence propre de la micelle, en dehors de toute tension, ne fait pas de doute. Les composés chimiques les plus voisins de la cellulose, les sucres, sont biréfringents. Il n'y a aucun doute que la micelle est formée d'une condensation de molécules de glucose; de telle sorte qu'en réalité nous nous posons la question suivante : Pourquoi un assemblage de matériaux biréfringents est-il lui-même biréfringent ? Il n'y a peut-être pas lieu de se poser une telle question; il semble plutôt qu'il y aurait lieu de chercher pourquoi la cellulose serait isotrope, au cas où elle le serait.

Si l'assemblage des molécules de glucose dans la micelle de cellulose est régulier, il est clair que celle-ci doit être biréfringente, hormis le cas bien extraordinaire où l'on aboutirait à une symétrie cubique. Il pourrait se faire (comme il arrive, en effet, pour certaines celluloses nitrées) que, par accident, la biréfringence fût nulle pour certaines longueurs d'onde; mais cela n'entraînerait aucune conséquence pour la symétrie et nous pourrions seulement dire, comme l'a fait H. Dufet dans un cas semblable, que « Zéro est un nombre comme les autres ».

Pour aboutir à une isotropie réelle, à l'échelle microscopique qui nous intéresse ici (et non pas à l'échelle ultramicroscopique), il faudrait que dans la micelle les molécules de glucose soient disposées tout à fait irrégulièrement.

---

(1) Nageli, Schwendener, Von Ebner. *Voir* de Metz, *La double réfraction accidentelle dans les liquides*, p. 71-85, et les mémoires d'Ambronn cités plus loin (§ 15).

Or, nous avons bien, en effet, des raisons de croire que la structure atomique de la micelle n'est pas entièrement régulière comme celle d'un cristal. Mais, d'un autre côté, si nous concevons la croissance de la micelle comme une agglomération progressive (conformément à la théorie soutenue principalement par Malfitano), il n'y a aucun doute que cette agglomération des atomes commence dans un ordre parfait. Pour prendre une comparaison d'ordre militaire, les escouades sont impeccables, tandis que nous constatons dans les régiments une confusion affligeante. A partir d'un certain niveau les gradés, qui sont les forces directrices, ne savent plus se faire obéir. La question est de savoir à quel grade le désordre commence.

Cette question semble actuellement insoluble. Les groupements réguliers extraits de la cellulose sont, par ordre de complexité, le glucose, en C^6 ; le cellobiose, en C^{12}; et peut-être le procellose en C^{18}, de M. G. Bertrand (1), bien que la faible quantité de ce sucre dans les produits d'hydrolyse de la cellulose puisse faire douter qu'il y joue un rôle essentiel. Au delà, nous n'avons plus que des dextrines incristallisables.

Or, les mesures de la grandeur moléculaire de la cellulose (déduites de la pression osmotique de la nitrocellulose) montrent que la micelle de cellulose la plus petite contient 80 groupes en C^6 au moins (2), c'est-à-dire au moins 27 molécules du sucre le plus complexe retiré de cette micelle. Si ces 27 molécules étaient disposées au hasard ou sans aucun ordre, ce serait suffisant pour assurer l'isotropie de la micelle.

Mais cette hypothèse apparaît comme bien improbable. On ne comprendrait pas pourquoi la condensation, régulière et cristalline jusqu'au sucre en C^{12}, deviendrait subitement désordonnée au delà. Puisque de plus cette hypothèse conduit à des résultats contraires aux faits, la seule conduite à tenir est d'y renoncer.

Nous n'avons donc pas à nous demander pourquoi la micelle de cellulose est biréfringente. Par contre, nous rencontrons une nouvelle difficulté : puisque la structure de cette micelle admet une

---

(1) G. Bertrand et S. Benoist, *Bull. Soc. chim.*, t. 33, 1923, p. 1451.

(2) Duclaux et Wollman, *Bull. Soc. chim.*, t. 27, 1920, p. 414.

certaine symétrie ou une certaine orientation, comment se fait-il qu'il soit impossible de la faire cristalliser [1] ?

Avant d'examiner cette question, nous allons discuter une objection qui pourrait être faite à ce qui précède.

15. *Double réfraction lamellaire.* — O. Wiener [2] a montré théoriquement qu'un assemblage de lamelles (ou de bâtonnets) isotropes baignant dans un milieu d'indice différent donnait un ensemble biréfringent, la grandeur de la biréfringence croissant avec la différence des indices et devenant nulle en même temps que cette différence. Les conclusions de Wiener ont été vérifiées qualitativement dans leur ensemble (sauf un accord numérique très imparfait qui n'enlève rien à la valeur de la démonstration) dans trois mémoires très intéressants de M. Ambronn [3].

Comme corps de structure lamellaire, Ambronn a pris la celloïdine telle quelle ou dénitrée. La celloïdine est une variété de nitrocellulose obtenue selon toute apparence par une dessiccation imparfaite d'un collodion à l'alcool-éther. Par suite de l'évaporation de l'éther, la masse se coagule en restant imprégnée d'alcool; sous cette forme, elle a une grande plasticité et supporte, une fois coupée en lames minces, un allongement de 100 pour 100 qui subsiste en presque totalité quand la traction cesse.

Ainsi étendue, la celloïdine devient fortement biréfringente (la biréfringence augmente encore beaucoup par la dénitration). Comme elle est sous la forme d'une gelée imbibée de liquide, on peut par déplacement remplacer ce liquide par d'autres d'indice différent, et l'on constate alors que, conformément à la théorie de Wiener, la biréfringence passe par un minimum lorsque l'indice du liquide est 1,54, c'est-à-dire justement celui de la cellulose [4]. Si cette biréfringence ne devient pas nulle, c'est qu'il subsiste même

---

(1) Il a été dit que des formes cristallines de la cellulose avaient été obtenues par évaporation de la solution cuproammoniacale. Je n'ai pas pu retrouver l'origine et la justification de cette affirmation.

(2) *Physik. Zeitschr.*, t. 5, 1904, p. 332. — COTTON et MOUTON, *Les Ultra microscopes*, p. 176-202.

(3) *Koll. Zeit*, t. 18, 1916, p. 90 et 273; t. 20, 1917, p. 173.

(4) Des fibres d'alumine obtenues par oxydation de l'amalgame d'aluminium donnent le même phénomène de double réfraction lamellaire (Ambronn).

en ce point une deuxième biréfringence d'origine différente superposée à la première, beaucoup plus forte dans le cas de la celloïdine dénitrée que dans celui de la celloïdine initiale. On peut très bien se demander si la biréfringence de la cellulose naturelle, et même de celle que nous avons amenée à l'état normal, ne peut être due à une cause du même ordre. En effet, il n'y a aucun doute que la cellulose est poreuse sous tous ses états, même les plus compacts (la possibilité de la teinture le montre); si nous admettons une disposition régulière des pores, nous avons une structure à laquelle peut s'appliquer tout au moins qualitativement la théorie de Wiener.

En réalité, cette assimilation est impossible; d'abord, les pores de la cellulose sont de dimension beaucoup trop petite par rapport à la longueur d'onde pour que la théorie de Wiener s'applique. Ensuite, il n'y a aucune assimilation à faire entre les propriétés optiques de la gelée et celles de la masse compacte de cellulose.

Dans les gelées toutes les propriétés (et notamment les propriétés filtrantes) montrent que la matière solide est disposée sous la forme de cloisons ou de filaments très minces qui ne forment souvent pas le dixième du volume total. Lorsque cette éponge est étendue au double de sa longueur, les cloisons s'orientent, deviennent grossièrement parallèles et il en résulte une double réfraction lamellaire tout à fait indépendante de la matière qui forme les cloisons. Les axes optiques sont naturellement dirigés dans le sens de l'étirement et dans les directions perpendiculaires.

Dans la cellulose en masse, le calcul fondé sur la considération des volumes moléculaires montre que le volume des pores est inférieur à 10 pour 100 du volume total; dans ces conditions, la théorie de Wiener montre que la biréfringence doit devenir beaucoup plus petite; pour rendre compte des apparences, il faudrait attribuer à la partie solide un indice inadmissible.

Mais de plus j'ai pu montrer que la valeur de la biréfringence est entièrement indépendante de la nature du liquide qui imbibe la cellulose. En effet si, prenant une lame de cellulose uniaxe à l'état normal (obtenue comme il a été dit plus haut par dénitration), nous la faisons tremper dans l'eau, nous constatons qu'elle gonfle,

que son poids augmente d'environ 35 pour 100, de telle sorte qu'il est certain que les cavités intérieures sont maintenant occupées par de l'eau dont l'indice est très différent de celui de l'air. Or, si nous examinons en lumière convergente cette lame, nous constatons que le diamètre des anneaux est resté exactement le même. La biréfringence étant ainsi indépendante de la nature du milieu, nous avons la preuve définitive qu'elle n'est pas due à la disposition lamellaire de Wiener.

16. *Causes de l'état amorphe.* — On sait que les propriétés élastiques des dérivés cellulosiques sont très voisines de celles des métaux [1] purs. Un fil de cellulose supporte un allongement de l'ordre de 20 pour 100 et une charge de 25 à 30^{kg} par millimètre carré, c'est-à-dire que la cohésion est supérieure à celle du cuivre ou de l'aluminium. Cependant, les forces de cohésion, qui assurent au cuivre et à l'aluminium une structure cristalline, sont impuissantes à faire cristalliser la cellulose et ses dérivés. Nous avons vu que, même par évaporation très lente, les micelles de nitrocellulose ne s'orientent que dans un sens, et probablement d'une manière encore imparfaite.

Cette anomalie semble attribuable simplement à la complexité de la micelle. Les molécules chimiques simples (au regard de la chimie colloïdale, des molécules comme celles de la naphtaline ou de l'anthracène sont encore des molécules simples) ont un champ de force extérieur [2] dans lequel le nombre des directions privilégiées est relativement petit ; il est, en effet, un multiple simple du nombre des atomes extérieurs de la molécule. Il résulte de là que les molécules ne peuvent s'accrocher que dans un petit nombre de positions (polymorphisme) et que, même à une température déterminée, il n'y a le plus souvent qu'une de ces positions qui soit stable.

Au contraire, dans les micelles le nombre de directions possibles

---

(1) DREAPER et DAVIS, *Soc. Chemical Industry*, 5 février 1912.

(2) Il n'est pas certain que ce champ de forces soit autre chose qu'un terme propre à dissimuler notre ignorance. Mais le résultat est indépendant de sa valeur propre. Le fait est que les directions privilégiées existent, quelle qu'en soit l'explication.

d'accrochage est très grand. Nous avons vu que la micelle de la cellulose contient au moins 1600 atomes; un calcul simple montre que plusieurs centaines de ces atomes sont à la surface. Même si la structure de la micelle était parfaitement régulière comme celle d'une molécule de naphtalène, par exemple, il résulte de là que deux de ces micelles pourraient s'accrocher dans un très grand nombre de positions. Il est très vraisemblable que beaucoup des assemblages ainsi produits seraient métastables (ce qui paraît aussi résulter expérimentalement de la transformation lente de beaucoup de colloïdes), mais il est très vraisemblable aussi que beaucoup, tout en étant métastables au point de vue absolu, seraient stables vis-à-vis des assemblages immédiatement voisins, ce qui suffirait à assurer leur permanence. Dans ce cas, il est évident qu'il ne pourrait en résulter aucune forme cristalline, puisque le mode d'assemblage des micelles serait variable d'un point à l'autre.

Si nous admettons que la micelle s'écarte beaucoup de la forme sphérique, qu'elle est, par exemple, très allongée dans un sens, son champ de forces extérieur montrera une certaine périodicité, puisqu'elle résulte en gros de l'empilement de groupes CH OH tous identiques. Dans ce cas, il semble que la stabilité sera maxima lorsque dans l'état solide les bâtonnets seront tous parallèles, puisque dans ce cas ils seront accrochés par un nombre de points beaucoup plus grand. C'est probablement cette disposition qui est réalisée dans la cellulose normale uniaxe que nous avons définie.

17. *Causes de la plasticité.* — Il est très difficile d'admettre que la plasticité soit intérieure à la micelle, car il faudrait expliquer pourquoi cette propriété manque dans les cristaux. Il est beaucoup plus vraisemblable que la plasticité résulte d'un glissement des micelles les unes sur les autres; et ce qui précède nous aide à comprendre la nature de ce glissement.

Dans un cristal, le seul glissement qui puisse se produire est celui d'un plan réticulaire sur le plan suivant; quoique ce glissement puisse se faire exceptionnellement sans séparation des plans (expérience de Baumhauer-Rensch sur la calcite), il est généralement accompagné de rupture, parce que le phénomène, débutant

dans une position de stabilité maxima, ne peut que se poursuivre indéfiniment tant que la force extérieure, qui l'a provoqué, ne disparaît pas. Or, si cette cause est mécanique, nous n'avons aucun moyen de la faire disparaître dans un temps tellement court que le glissement soit de l'ordre de grandeur des intervalles atomiques.

Au contraire, dans un assemblage micellaire, la stabilité des liaisons est variable d'un point à un autre, comme nous l'avons vu, puisque toutes ces liaisons ne sont pas de même nature. Il en résulte que des glissements partiels sont possibles, ce qui n'était pas vrai pour les cristaux. Par suite de ces glissements (dont l'existence s'accorde très bien avec la non-existence des plans de clivage) il y aura un réarrangement des micelles qui se traduira, en particulier, par une exaltation de la double réfraction et la réapparition de la biaxie. Il sera même possible que par suite de ce réarrangement l'assemblage micellaire arrive à une forme plus ordonnée et plus stable; ce qui correspondrait à ce fait expérimental, que, sous chaque charge, l'allongement atteint une certaine limite et ne reprend que pour une charge plus grande.

Ainsi, la grosseur des micelles, même si nous les considérons comme cristallines, pourrait expliquer comment les propriétés physiques de certains colloïdes sont tellement différentes de celles des cristaux. Un cas, cependant, reste en dehors de ce qui a été dit : celui du caoutchouc, qui n'est pas plastique, mais à peu près parfaitement élastique. Si nous voulons le faire entrer dans le schéma qui précède, nous sommes amené à admettre que les diverses configurations atomiques (ou électroniques), qui sont réalisées, par la déformation mécanique, sont réversibles pour le caoutchouc, alors qu'elles ne le sont pas pour la cellulose. Il est possible de rendre compte de cette propriété par une hypothèse supplémentaire; mais c'est ici le moment de nous souvenir que, d'après un mot de Schuster, « une théorie n'est intéressante que si l'on peut prouver qu'elle est fausse ».

Rayons X.

18. *Résultats.* — L'examen des matières colloïdales par les rayons X a donné un certain nombre de résultats; mais ces résultats sont bien loin de valoir ceux qu'a donné l'étude des cristaux véritables. La plupart sont difficilement interprétables, et même ont donné lieu à des interprétations erronées.

Un premier groupe, sur lequel nous passerons rapidement, est relatif à la structure des micelles de corps simples ou de composés simples comme l'or, la silice. Cette structure, déterminée par la méthode de Debye-Scherrer, est nettement cristalline dans la plupart des cas (1), et ceci a apporté une confirmation aux idées théoriques émises bien auparavant par de Weimarn, qui a été dans cette voie un véritable précurseur.

Un deuxième groupe de résultats est dû principalement à Polanyi, Herzog et Jancke (2) On peut les résumer de la manière suivante :

Si l'on examine par la méthode de Debye-Scherrer de la poudre de cellulose obtenue par broyage de fibres naturelles, on obtient le diagramme ordinaire des poudres, c'est-à-dire une série d'anneaux. La netteté de ces anneaux est intermédiaire entre celle que donnent les poudres cristallines et celle des liquides. On peut en conclure que les atomes, sans être absolument en ordre, sont disposés suivant un certain arrangement réticulaire imparfait.

Si l'on examine, au contraire, des fibres naturelles parallèles, éclairées perpendiculairement à leur direction commune, le diagramme devient un diagramme de points Les anneaux ne disparaissent pas, mais ils sont très fortement renforcés suivant certaines directions disposées symétriquement par rapport au centre.

---

(1) Zsigmondy, *Kolloidchemie*, p. 387-409.

(2) Herzog et Jancke, *Berichte deut. Chem. Gesell*, t. 53, 1920, p. 2162. — Herzog, Jancke et Polanyi, *Zeit. f. Physik*, t. 3, 1920, p. 196 et 343. — Becker, Herzog, Jancke et Polanyi, *Zeit. f. Physik.*, t. 5, 1921, p. 61. — Herzog et Jancke, *Zeit. angew. Chem.*, t. 34, 1921, p. 385. — Polanyi et Weissenberg, *Zeit. f. Physik.*, t. 10, 1922, p. 44. — Idem, *ibid.*, t. 9, 1922, p. 123. — Weissenberg, *Ann. der Physik*, t. 69, 1922, p. 409.

Le diagramme obtenu présente une certaine ressemblance avec un diagramme de Laue. Une fibre naturelle présente donc, par rapport aux rayons normaux, une structure cristalline. Elle n'en présente aucune par rapport aux rayons longitudinaux, car en employant ces rayons, on retrouve le diagramme circulaire obtenu en premier lieu avec la poudre.

Polanyi [1] désigne sous le nom de diagramme de fibre (Faserdiagram) le diagramme de points obtenu en direction normale et qui est caractéristique d'une certaine structure. Les résultats s'interprètent au mieux par l'hypothèse d'une symétrie axiale que nous pouvons assimiler à celle d'un cylindre de révolution, en ce sens que tous les plans dérivant les uns des autres par une rotation autour de cet axe sont équivalents, et que tous les éléments dérivant les uns des autres par une translation le long de l'axe sont équivalents aussi *en moyenne* (il est évident qu'ils ne sont pas identiques au sens rigoureux du mot).

En effet, si la disposition est de cette nature, tout assemblage d'atomes formant un système de plans réticulaires se reproduira un très grand nombre de fois par translation le long de l'axe, ce qui produira un renforcement des rayons diffractés dans la direction privilégiée correspondante, dans le cas où les rayons incidents seront perpendiculaires à l'axe; car ils rencontreront tous ces plans sous le même angle, et par suite les rayons réfléchis formeront une tache de Laue.

Au contraire, si les rayons incidents sont parallèles à l'axe, ils rencontreront bien encore ces plans réticulaires sous le même angle, mais en raison du genre de symétrie le diagramme ne pourra être que circulaire, tous les plans contenant l'axe étant équivalents

Comme on le voit, l'examen aux rayons X vérifie les conclusions auxquelles avait conduit l'étude de la double réfraction, c'est-à-dire l'existence dans les fibres naturelles de la symétrie d'une cheminée de briques.

On a voulu aller plus loin et déduire du diagramme de fibres la constitution atomique de la cellulose. D'après Herzog et Jancke, le diagramme de fibres de la cellulose correspond à une

---

[1] *Zeit. f Physik.*, t. 7, 1921, p. 149.

maille de symétrie monoclinique, les rapports des axes étant 0,6935 — 1 — 0,4467, et d'après Polanyi (1) les dimensions absolues des arêtes seraient en unités Angström 7,19 — 8,45 — 10,2.

Des résultats très voisins ont été obtenus sur l'amidon par Sponsler (2); la maille serait quadratique et ses dimensions absolues seraient 5,94 — 5,94 — 5,05 U. A., c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle de la cellulose.

19. *Interprétation des résultats.* — Il est malheureusement certain que les résultats de Polanyi et de Sponsler ne nous donnent pas la constitution de la cellulose.

Ils vérifient seulement que, comme l'étude de la double réfraction nous l'avait fait entrevoir, les premiers stades de condensation des groupements CH.OH en vue de la formation d'une micelle sont réguliers. Les dimensions des mailles indiquées sont celles qui, dans les deux cas, conviennent à un groupement $C^6 H^{10} O^5$ ou à un très petit nombre (4) de ces groupements; cela signifie que, dans la micelle de la cellulose, les groupements de glucose anhydrisés sont disposés avec une certaine régularité, chose qu'*a priori* nous considérions comme très vraisemblable. Mais en déduire, comme veulent le faire les auteurs cités, que la cellulose ou l'amidon ont réellement la molécule qui correspond à la formule $C^6 H^{10} O^5$, est vouloir lutter contre l'évidence des faits chimiques, puisque, comme nous l'avons vu, la molécule la plus simple de cellulose contient au moins 80 groupes en C^6.

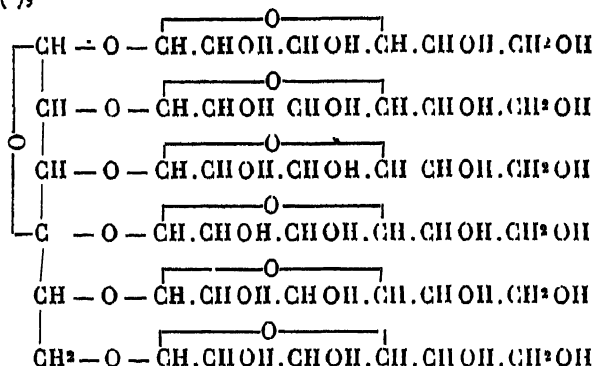
Le service que peut nous rendre l'étude aux rayons X, c'est justement de préciser à quel point commence l'irrégularité de la micelle dans la suite des condensations successives. Elle permet en effet, théoriquement, de résoudre cette question d'une manière parfaite.

Les expériences de Debye et Scherrer sur les hydrosols d'or de Zsigmondy ont montré qu'on obtient déjà des diffractions régulières avec des cristaux extrêmement petits dont l'arête ne contient que quatre mailles. Il n'est pas invraisemblable qu'on arrive à déceler dans la cellulose les plans réticulaires qui correspondent

(1) Cité par Herzog et Jancke, *Zeit. angew. Ch.*, t. 36, 1921, p. 385

(2) *Journ. gen. Physiology*, t. 5, 1923, p. 757.

à la superposition régulière des groupements CH.OH dans le glucose; bien que ces plans soient encore plus petits que ceux des micelles d'or. Si l'on n'y arrive pas pour le glucose, peut-être y arrivera-t-on pour le stade suivant de condensation; par exemple, si l'on admet pour la cellulose une formule dans le genre de celle de Hess (1),

```
            ┌──────O──────┐
┌─CH  — O — CH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CH²OH
│  |        ┌──────O──────┐
│  CH — O — CH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CH²OH
O  |        ┌──────O──────┐
│  CH — O — CH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CH²OH
│  |        ┌──────O──────┐
└─C   — O — CH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CH²OH
   |        ┌──────O──────┐
   CH — O — CH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CH²OH
   |        ┌──────O──────┐
   CH²— O — CH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CH²OH
```

il doit exister dans l'intérieur de cette molécule des plans réticulaires formés par les atomes d'oxygène et de carbone.

Si réellement il est possible de conclure des diagrammes de Herzog et Jancke et de Sponsler (2) à l'existence de plans réticulaires espacés de 5 à 10 Å, c'est que les groupes en C^6 et C^{24} sont eux-mêmes superposés suivant une structure régulière, c'est-à-dire que la micelle est cristalline jusqu'à un degré de complexité comprenant, par exemple, 10 groupements en C^{24}. Il restera à savoir si cette structure est exactement ou approximativement régulière et combien d'éléments elle comporte suivant chaque arête de sa maille.

On se trouvera alors en face d'un nouveau problème. Si la structure de la micelle est cristalline jusqu'au bout, il faut prévoir

(1) *Zeit. angew. Ch.*, t. 36, 1921, p. 50. Cette formule est donnée uniquement à titre d'exemple, car elle n'est pas, tant s'en faut, admise par tous les chimistes. Au point de vue qui nous occupe toutes les formules sont équivalentes.

(2) N'étant pas du métier, je m'abstiens de discuter les conclusions de ces auteurs. Mais les photographies jointes au travail de Sponsler laissent subsister un doute : il faut qu'elles aient terriblement souffert du procédé de reproduction.

l'existence de plans réticulaires plus écartés que 10 Å, correspondant au nouvel assemblage des groupements en C^{24}, car les liaisons entre deux de ces groupements n'étant pas de même nature que les liaisons entre les groupements plus simples, elles introduisent une nouvelle équidistance.

Pour rendre ceci plus clair, nous ne pouvons mieux faire que de reprendre les comparaisons d'ordre militaire déjà utilisées plus haut. Le problème que nous étudions est de déterminer, par l'interférence de rayons convenables, la structure individuelle d'une armée disposée sur le terrain de manœuvre. Il est clair que nous observerons à la fois des équidistances de différents ordres.

A la base, nous aurons l'équidistance des hommes dans les unités les moins nombreuses. Un certain nombre de ces unités forme une unité supérieure par une nouvelle équidistance (qui est ici plus grande que la première, mais qui pourrait être plus petite) ; et ainsi de suite jusqu'à l'armée. Sans qu'il soit nécessaire de descendre dans le détail, il est clair que l'analyse optique doit nous permettre de retrouver ces diverses équidistances et de voir à quel niveau elles cessent d'être parfaites ou même disparaissent entièrement.

Ceci suppose évidemment que, conformément à l'idée soutenue par Malfitano, la micelle se forme par une condensation qui marche en progression géométrique et non en progression arithmétique ; c'est-à-dire qu'elle est formée de l'union de groupements individualisés déjà complexes, et formés eux-mêmes de la même manière, car on pourrait concevoir une armée comme formée directement de groupes de 10 hommes, ce qui réduirait à un très petit nombre les équidistances possibles. Cette hypothèse paraît dans bien des cas (mais pas dans tous, car elle est certainement inapplicable aux micelles des métaux colloïdaux) conforme aux faits ; si cependant elle était inexacte, c'est encore par l'étude de la diffraction des rayons X que nous pourrions le vérifier.

Il ne faut pas, d'ailleurs, compter pour cette étude sur l'emploi des fibres naturelles. Il y a au point de vue chimique de très fortes raisons de croire qu'il y a dans une même fibre plusieurs espèces de micelles de cellulose différant par leur grandeur. Il est clair qu'il ne peut en résulter qu'une diminution de la régularité des assemblages et qu'il y a tout intérêt à opérer sur des micelles de même grosseur. Elles peuvent être isolées par les méthodes de l'ultrafil-

tration ou de la précipitation fractionnée; bien que la séparation ne soit que partielle, il est tout indiqué d'y avoir recours.

20. *Molécule chimique et molécule cristallographique.* — Dans un mémoire récent (1), W.-H. Bragg, après avoir rappelé comment la méthode qu'il a créée permet de définir la dimension absolue de la maille cristalline, a montré qu'il y avait jusqu'ici concordance absolue entre la grandeur de la molécule, déduite de la grandeur de la maille, et la grandeur de la molécule déduite de l'étude chimique.

Il résulte de ce qui précède que cette conclusion n'est pas directement applicable aux micelles colloïdales, qui sont l'analogue des molécules et ont une individualité chimique aussi bien caractérisée. En effet, dans les micelles les plans réticulaires sont ou peuvent être des plans intérieurs à la micelle, tandis qu'ils sont extérieurs aux molécules des cristaux.

Il n'est pas certain cependant qu'il n'existe pas des plans intérieurs dans certaines molécules cristallines très complexes contenant un grand nombre de fois un groupement simple, comme, par exemple, dans les molécules d'alun, qui renferment 12 molécules d'eau. Il n'est pas certain non plus qu'il n'en existe pas dans certains corps susceptibles de polymérisation, comme l'eau ou le carbone ou la silice; mais ceci nous entraînerait bien loin de notre sujet.

Nous pouvons, en tout cas, conclure que, jusqu'à présent, l'étude des rayons X n'a pas ajouté grand'chose aux résultats obtenus, soit par la voie chimique, soit par l'optique géométrique, et qu'elle ne nous donne que des possibilités encore assez éloignées pour la solution des questions qui intéressent le plus le colloïdiste et le technicien, à savoir le mode d'union des molécules dans la micelle et le mode d'union des micelles dans le colloïde à l'état solide. Et comme ces questions n'ont pas grand intérêt pour le physicien, il est à craindre qu'il n'en donne pas la solution avant longtemps.

21. *Dérivés de la cellulose, autres fibres, etc.* — Il n'existe sur

(1) *Nature*, t. 112, 1923, p. 618.

toutes ces substances que quelques observations éparses qui paraissent avoir été faites très rapidement et dont plusieurs sans doute mériteraient confirmation.

D'après Herzog, Jancke et Polanyi (1), le coton, la ramie, la pâte de bois donnent par la méthode de Debye-Scherrer le même diagramme, aux erreurs d'expérience près, ce qui indiquerait une structure identique. Deux produits tirés de la viscose (sulfocarbonate de cellulose), savoir, un filament et une feuille donnent aussi tous deux le même diagramme, mais très différent du précédent, ce qui est assez surprenant. Il convient de remarquer que la méthode suivie pour rendre les fibres faciles à pulvériser (action de l'acide chlorhydrique gazeux) prête à d'évidentes objections au point de vue chimique.

D'après Herzog et Jancke (2), les cristallites de la viscose, au lieu d'être orientées comme celles du coton, seraient disposées en désordre; affirmation difficile à concilier avec les observations de Mauguin, Fabry et Cotton. La soie artificielle d'acétate de cellulose, les cheveux, la laine sont amorphes, ainsi que le glycogène; tandis que diverses espèces d'amidon ont une maille orthorhombique avec un rapport d'axes 0,725 — 1 — 0,551. Ce dernier résultat est en contradiction avec celui de Sponsler, qui conclut, comme nous l'avons vu, à une symétrie quadratique.

Dans un second mémoire (3), Herzog et Jancke annoncent que la nitrocellulose, l'acétocellulose, l'éthylcellulose sont amorphes, ainsi que certains albuminoïdes cristallisés; tous ces résultats sont assez surprenants et mériteraient confirmation. Il semble inutile de les discuter, d'autant plus que la nature exacte des produits sur lesquels ont porté les expériences n'est pas, en général, clairement indiquée.

---

(1) *Zeit. f. Physik*, t. 3, 1920, p. 196 et 343.
(2) *Ber. deutsch. Chem. Gesell.*, t. 53, 1920, p. 2162.
(3) *Zeit. Angew. Ch.*, t. 34, 1921, p. 385.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. DUCLAUX.

M. STAUDINGER. — La Communication de M. J. Duclaux montre qu'un spécialiste en chimie colloïdale est amené aux mêmes conclusions, quant à la structure des colloïdes organiques, que celles qui découlent nécessairement de l'étude purement chimique de ces corps.

Ceux-ci seraient donc des polymères ou des produits de condensation de constitution chimique compliquée, et non des produits d'association, selon une théorie probablement inexacte soutenue ces dernières années (par Hess, Karrer, Abderhalden et d'autres) et due, sans doute, au fait que l'on n'a pas distingué nettement entre « association et polymérisation », et aussi au manque de précision dans la classification.

Qu'il me soit donc permis de donner tout d'abord une définition des termes « polymérisation et association ».

Par *association*, l'on entend une manifestation de forces semblables aux forces de cohésion, qui maintiennent entre elles les molécules d'un cristal.

Cette « association » se retrouve aussi chez certains liquides tels que l'eau, l'acide acétique et chez diverses solutions. Ainsi dans les solutions colloïdales de savon, des molécules d'acide gras et des anions s'associent pour former un complexe.

Il est facile de supprimer l'association et d'obtenir une dispersion moléculaire; il suffit, en effet, ce qui est caractéristique pour l'association, de choisir un dissolvant approprié ou de préparer un dérivé du corps soluble.

Les phénomènes d'association sont donc facilement réversibles.

La *polymérisation*, au contraire, est due à la combinaison chimique, valence à valence, des molécules initiales (monomères). Avec aucun dissolvant, l'on ne pourra préparer de solution vraie. Les dérivés de ces corps sont aussi des polymères, s'il n'y a pas eu décomposition pendant la réaction.

Seuls, des agents chimiques, capables de supprimer certaines liaisons, peuvent diminuer le degré de polymérisation et per-

mettre d'atteindre la dispersion moléculaire. De nouvelles réactions chimiques, donc une nouvelle combinaison entre ces monomères, conduisent au corps polymérisé.

Pratiquement, il existe naturellement de nombreuses transitions entre l'association et la polymérisation. Il sera souvent bien difficile de dire à quelle catégorie appartiennent certains corps (ainsi l'eau et l'acide fluorhydrique).

Mais ce qu'il y a d'important, c'est de préciser ces différences; si l'on en tient compte, on arrive a la classification suivante :

I. Suspensoïdes = colloïdes lyophobes. II. Colloides = colloïdes lyophiles.

I. Suspensoïdes = colloides lyophobes. — Ce sont des cristaux désagrégés; les propriétés physiques des suspensoïdes sont la conséquence du haut degré de division. De tels colloïdes ne peuvent exister que dans des dissolvants n'ayant aucune affinité pour eux et avec lesquels ils ne forment pas de solutions normales.

II. Colloides = colloides lyophiles. — On peut les séparer en deux sous-classes : *a* Pseudo-colloides; *b*. Eucolloïdes.

a. Pseudo-colloides. — Un grand nombre de colorants et les savons font partie de cette classe.

Il est toujours possible de les dissoudre normalement dans un liquide approprié; leurs dérivés donnent aussi des solutions normales, sans qu'il y ait eu décomposition pendant la réaction (exemple : les éthers-sels des acides gras des savons). De telles micelles sont des produits d'association.

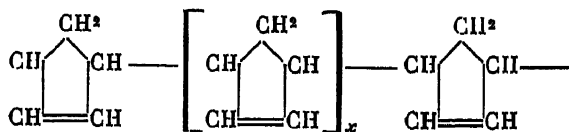
b. Eucolloïdes. — Ce groupe contient d'importants produits naturels tels que le caoutchouc, les albuminoides, les polysaccharides; on n'en connaît que des solutions colloïdales.

En aucun cas, il n'est possible d'en faire des solutions vraies. Les corps qui en dérivent ne donnent également que des solutions colloïdales (s'il n'y a pas eu scission pendant la réaction). Comme l'avait admis Graham, c'est donc la structure du corps qui détermine ses propriétés colloïdales et non le caractère du dissolvant.

On peut admettre ici que les micelles primaires s'identifient avec la molécule. Ces grosses molécules pourraient être nommées *macromolécules*. Il va sans dire que ce terme molécule possède une signification quelque peu différente suivant que l'on parle du corps monomère ou du polymère. Dans le premier cas, toutes les molécules sont identiques; dans le second cas, leur grandeur peut varier, elles ne sont que du même ordre de grandeur. C'est peut-être là la raison pour laquelle ces corps ne peuvent se grouper en réseaux et cristalliser. A cette dernière catégorie de colloïdes sont apparentés la cellulose, le polyoxyméthylène, la polyacroléine; ils sont absolument insolubles. On est obligé d'y admettre un haut degré de polymérisation, dont la connaissance aurait le plus grand intérêt puisque les molécules sont pour ainsi dire préformées dans le corps solide. Ainsi, l'on connaît (à l'état solide) outre le polycyclopentadiène, les di-, tri-, tétra- et pentacyclopentadiènes Ils sont facilement caractérisables par leur point de fusion et leur volatilité. Trouver la structure des polymères par les méthodes qui ont permis de déterminer celle des monomères, voilà un des rôles de la chimie organique. Pour cette étude, les exemples les plus simples seront les mieux appropriés. Ainsi les carbures polymères et leurs dérivés simples comme le polyoxyméthylène.

1. L'importance de l'étude du mode de liaison des molécules initiales (monomères) entre elles ressort de l'exemple du cyclopentadiène. Le pentadiène cyclique donne deux formes de polymères dont les propriétés physiques et chimiques sont absolument dissemblables. L'un, le *paracyclopentadiène* obtenu en collaboration de M. A. Bruson, par action catalytique, donne des solutions colloidales, possède une liaison éthylénique et ressemble au caoutchouc par ses propriétés chimiques et physiques.

Voici la formule proposée ·

```
      CH²              CH²              CH²
  CH/    \CH ——  [ CH/    \CH ]  —— CH/    \CH——
   |      |      [  |      |  ]      |      |
  CH ==== CH     [ CH ==== CH ]x    CH ==== CH
```

Le *polycyclopentadiène* par contre est saturé et insoluble. La comparaison de son point de fusion avec ceux des penta-, tétra-,

tri- et dicyclopentadiènes, ainsi que les autres propriétés physiques montrent que sa constitution doit être la même que celle de ces

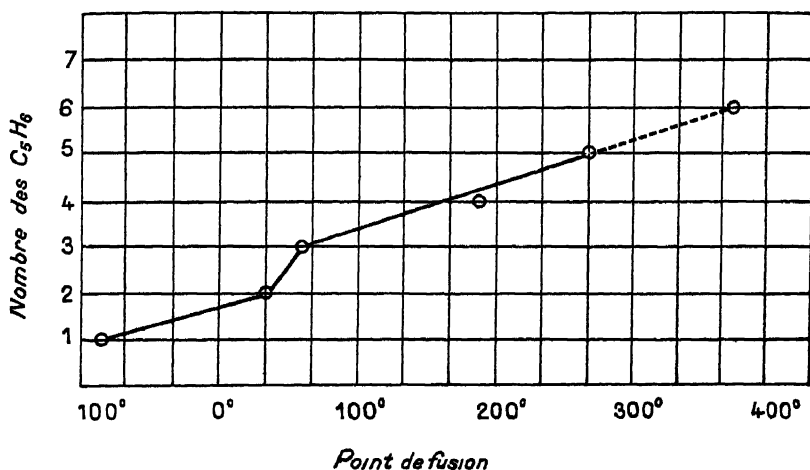
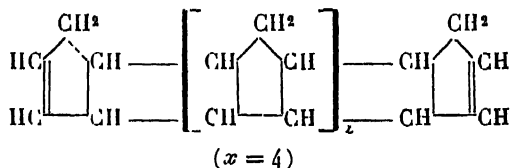



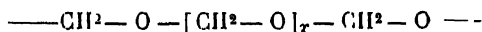
Fig. 1.

derniers; le degré de polymérisation y est au moins égal à 6.

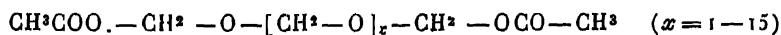
$$\begin{array}{ccc} CH^2 & \left[\quad CH^2 \quad \right] & CH^2 \\ HC\diagup\diagdown CH — & CH\diagup\diagdown CH & — CH\diagup\diagdown CH \\ HC — CH — & CH — CH & — CH — CH \end{array}_x$$

($x = 4$)

2. *Le polyoxyméthylène* a fait l'objet d'un travail approfondi (en collaboration avec M. Luthy) parce qu'il nous donne une image de la constitution de la cellulose et qu'il semble plus aisé de pénétrer le mystère de sa structure que celui de cette dernière.

La formule du polyoxyméthylène doit s'écrire :

$$—CH^2 — O — [CH^2 — O]_x — CH^2 — O —$$

où x est au moins égal à 100.

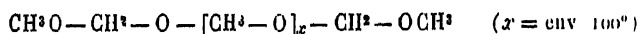
C'est ce que montre l'action d'un excès de polyoxyméthylène sur l'anhydride acétique; on obtient un mélange d'acétates

$$CH^3COO. — CH^2 — O — [CH^2 — O]_x — CH^2 — OCO — CH^3 \quad (x = 1 — 15)$$

Des différences de solubilité et de volatilité ont permis d'isoler des acétates contenant de 1 à 17 molécules d'aldéhyde formique. Le tableau suivant résume les propriétés de ces corps.

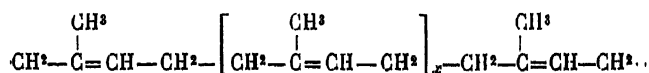
Formule brute.	Teneur en formaldéhyde.	Point d'ébullition	Point de fusion.	Solubilité.
$C^5H^8O^4$...	1	164-165°	″	miscible avec l'éther
$C^6H^{10}O^5$....	2	200-202°	″	»
$C^7H^{12}O^6$....	3	113-115° (2^{mm})	″	»
$C^8H^{14}O^7$.....	4	132-134° (2^{mm})	″	»
$C^9H^{16}O^8$.....	5	160-165° (0^{mm},4)	se solidifie en mélange réfrigérant	»
$C^{11}H^{20}O^{10}$...	7	180-190° (0^{mm},3)	env. 15°	tr. facilem^t sol. dans l'éth
$C^{12}H^{22}O^{11}$...	8	Décomposition	27,5-28°,5	»
$C^{13}H^{24}O^{12}$...	9	»	*a* 46-48°; *b*. 50 51°	facilement sol. dans l'éth
$C^{15}H^{28}O^{14}$...	11	»	64-65°	soluble dans l'éther
$C^{16}H^{30}O^{15}$...	12	»	66-67°	difficilem^t sol. dans l'éth
$C^{21}H^{40}O^{20}$...	17	»	*a*. 103 107° / *b*. 105-107°	sol. dans l'éther acétiqu
$C^{24}H^{46}O^{23}$.	20	»	au delà de 190°	insoluble
$(CH^2O)_x$.....	x	»	au delà de 160°	»

L'on connaît de même des éthers du polyoxyméthylène formés de 8 à 10 molécules d'aldéhyde formique.

Enfin, la γ-polyoxyméthylène d'Auerbach et Barschall est un éther méthylique (oxyde) polymérisé à un très haut degré et contenant peut-être 100 molécules d'aldéhyde :

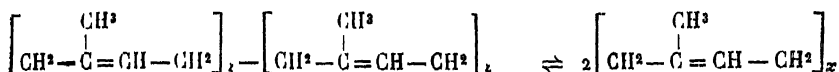
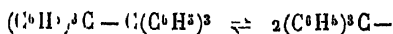
$$CH^3O-CH^2-O-[CH^2-O]_x-CH^2-OCH^3 \qquad (x = \text{env } 100^?)$$

La structure compliquée des produits de décomposition permet de conclure au haut degré de polymérisation du polyoxyméthylène.

3. Les expériences faites avec du caoutchouc, de la gutta-percha et du balata démontrent aussi le haut degré de polymérisation de ces corps. Ces trois carbures d'hydrogène, si apparentés entre eux, ont pris naissance par liaison chimique d'un grand nombre de molécules d'isoprène, ce qui est contraire à l'interprétation de Harries. Celui-ci pense que la molécule est un produit d'association de molécules plus petites .

$$\cdot CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-\left[CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2\right]_x-CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2\cdot$$

La différence capitale entre ces trois carbures se trouve dans la viscosité de leurs solutions. Les solutions de caoutchouc sont très

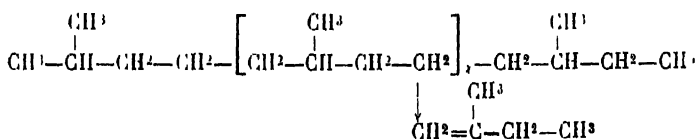
visqueuses par rapport à celles de gutta-percha et de balata. La cause en est probablement due au fait que les atomes de carbone trivalents, à chaque extrémité de la chaîne du caoutchouc, provoque une polymérisation plus avancée encore. Les molécules formées peuvent se scinder à nouveau, réaction que l'on peut comparer à celles du triphénylmethyle et de l'hexaphenyléthane

$$(C^6H^5)^3C - C(C^6H^5)^3 \rightleftharpoons 2(C^6H^5)^3C-$$

$$\left[CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2\right]_x-\left[CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2\right]_x \rightleftharpoons 2\left[CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2\right]_x$$

Les valences terminales de la gutta-percha et du balata sont probablement saturées (d'une façon encore inexpliquée). A l'appui de cette thèse, citons les réactions à haute température (270° C) de ces carbures avec l'hydrogène, en présence de nickel. Les produits d'hydrogénation sont identiques pour les 3 carbures et sont des carbures colloïdaux de la série grasse.

$$CH^3-\overset{\overset{CH^3}{|}}{CH}-CH^2-CH^2-\left[CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{CH}-CH^2-CH^2\right]_x-CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{CH}-CH^2-CH^3$$

$$\downarrow$$

$$CH^2=\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}-CH^2-CH^3$$

La réfraction moléculaire montre clairement ce qui précède

			$M_D(CH^2)_x$ 100	
			Calculé.	Trouvé
Hydrocaoutchouc	$n_D^{16} = 1,4778$	$D_4^{16} = 8,638$	32,95	32,76
Hydrogutta-percha .	$n_D^{18} = 1,4760$	$D_4^{18} = 0,856$	32,954	32,93
			$M_D C^5H^8F^1$.	
Caoutchouc	$n_D^{18} = 1,5229$	$D_4^{18} = 0,920$	22,62	22,57

Par scission pyrogénée de l'hydro-caoutchouc, l'on obtient un mélange de carbures éthyléniques de formule C^5H^{10}. Le terme le plus simple est $(C^5H^{10})^8$. De sa grandeur, on peut conclure à la constitution bien plus compliquée de l'hydrure de caoutchouc et aussi de celle du caoutchouc lui-même.

La présence des eucolloïdes à macromolécules en chimie organique ne doit pas surprendre; elle est due à la faculté de l'atome de carbone de se lier à lui-même et à d'autres éléments.

M. Barger. — J'hésite à adopter de suite la nouvelle classification des colloïdes suggérée par M. Staudinger. La dernière classe de M. Staudinger contient-elle des substances à molécules énormes comme l'hémoglobine, dont le poids moléculaire est certainement d'environ 16 000, comme il résulte de la teneur en fer et en soufre ? Des expériences récentes de M. Adair de Cambridge, basées sur la mesure de la pression osmotique, ont donné un poids moléculaire trois ou quatre fois plus élevé encore. Ici la micelle n'est donc pas identique avec la molécule chimique. M. Staudinger considère que les suspensoïdes n'ont rien à faire avec les substances de la chimie organique et qu'ils sont formés de petits fragments de cristaux, comme les sols d'or. Mais M. Kruyt a pu transformer l'agar, un polysaccharide et habituellement colloïde émulsoïde, en suspensoïde, par déshydratation avec l'alcool (*Kolloid Zeitschrift*, t. 31, 1922, p. 338).

Je citerai encore mes propres expériences avec les semi-colloïdes, comme le glucoside saponine et l'acide euxanthique (*Journ. Chem. Soc.*, t. 101, 1912, p 1344), des substances qui, à la température ordinaire, ont une très faible solubilité vraie dans l'eau La solution plus concentrée, obtenue à chaud, tarde pendant longtemps à déposer des cristaux et a des propriétés colloïdales (dialyse, ultramicroscopie, etc). En ajoutant de l'iode à ces solutions colloïdales, on obtient un sol bleu par adsorption (tout comme avec l'amidon) et ce sol est nettement suspensoïde, étant précipité par des sels à cations multivalents en solution diluée, etc. On ne peut donc pas éliminer les suspensoïdes de la chimie organique.

M. Jaeger. — Au sujet de la discussion entre MM. Staudinger et Duclaux, il est peut-être d'intérêt de rappeler qu'au récent Congrès national à Groningue, M. le professeur Kramers de Copenhague nous a fait part d'un travail de M. le Dr Katz, qui a étudié le caoutchouc au moyen de l'analyse par les rayons X. Quand on prend un morceau de caoutchouc naturel en forme de plaque à faces parallèles, le diagramme obtenu par les rayons X consiste

en une tache centrale entourée d'un anneau concentrique, exactement comme dans le diagramme qu'on obtient avec les liquides. Mais quand on tend la plaque de caoutchouc dans une seule direction, le diagramme obtenu avec les rayons X est, si une certaine limite de tension est surpassée, aussitôt modifié; il présente alors la disposition en taches régulièrement arrangées, caractéristiques des cristaux ou plutôt des structures régulières par rapport à un axe, comme elles ont été étudiées par Herzog, Polanyi, et d'autres. Après relaxation du caoutchouc, le radiogramme obtenu apparaît encore identique à celui des substances liquides.

M. Katz a pu démontrer que ces changements ne sont pas causés par des impuretés, mais qu'ils sont bien propres au caoutchouc lui-même.

Ces observations sont d'importance à deux points de vue : en premier lieu, parce qu'elles montrent la possibilité d'une transformation réversible de matière de l'état amorphe en l'état cristallisé ou pseudo-régulier; de plus, au moyen des radiogrammes, on peut calculer les dimensions de la cellule primitive (période d'identité). Ces dimensions, et par conséquent le volume de cette unité stéréométrique, sont beaucoup trop petites, pour qu'il y ait possibilité d'y placer une seule molécule de caoutchouc. De nouveau, donc, la période de l'arrangement qu'on obtient de cette façon n'a qu'une relation éloignée avec la molécule chimique elle-même. Je voudrais demander à M. Bragg, de quelle manière il serait possible de concilier les résultats obtenus ici et dans le cas de la cellulose, des hydrates de carbone, etc., avec les vues des chimistes sur la grandeur énorme de la molécule chimique dans des cas pareils ?

M. Bragg. — M. Jaeger a posé une question à laquelle je crains de ne pouvoir répondre. Dans mes travaux personnels, je me suis occupé de substances régulièrement cristallisées et je ne suis pas familiarisé avec les recherches extrêmement intéressantes que l'on poursuit sur des substances qui paraissent présenter une forme semi-cristalline. Il semble qu'il y ait tous les degrés entre la diffraction parfaite donnée par les corps réellement cristallisés et les anneaux de diffraction donnés par les liquides. Ces derniers ont pour cause les positions relatives des atomes dans les molécules,

elles-mêmes orientées irrégulièrement dans toutes les directions. Si une substance telle que le caoutchouc consiste en molécules simples liées ensemble pour former des groupes de plus grande dimension, on peut peut-être imaginer que lorsque le caoutchouc est tendu, ces groupes sont obligés de s'organiser en un édifice serré qui donne une disposition semi-cristalline. Les espacements trouvés par l'analyse aux rayons X dans ce cas doivent correspondre aux dimensions des molécules simples et non à celles des groupes très complexes qu'elles tendent à former. Je connais si peu ce sujet que je crains de ne pouvoir apporter une contribution utile à la discussion.

M. Mauguin. — M. Duclaux établit un rapprochement intéressant entre la cellulose et les liquides anisotropes de Lehmann, plus exactement ceux que G. Friedel appelle corps nématiques. L'analogie consiste en ce que ces substances sont formées d'éléments fortement anisotropes, probablement très allongés qui, dans certaines conditions, s'orientent parallèlement les uns aux autres. Le parallélisme est d'ailleurs incomplet, il ne concerne que la direction d'allongement, l'orientation des éléments autour de cette direction étant absolument désordonnée, de sorte que le milieu présente une symétrie statistique de révolution avec un axe d'isotropie, axe optique du milieu. Mais il ne faut pas pousser l'analogie trop loin; il existe entre ces substances des différences essentielles. Les corps nématiques ne diffractent pas les rayons X; tout au plus donnent-ils les mêmes anneaux flous que les liquides ordinaires. La cellulose, au contraire, agit sur les rayons X comme un agglomérat de petits cristaux. Certainement les éléments ultimes sont, dans les deux cas, d'ordres de grandeurs très différents : peut-être réduits à la molécule chimique chez les corps nématiques, formés de véritables cristallites dans la cellulose.

M. Staudinger. — Répondant aux objections de M. Barger, je ferai remarquer que la classification que j'ai proposée pour les colloïdes n'est qu'un schéma. Il existe naturellement des cas de transition entre les différents groupes.

M. Swarts. — L'extensibilité de certains colloïdes (caoutchouc,

cellulose, et l'apparition d'une structure « cristalline » par extension s'expliqueraient peut-être comme suit pour les colloïdes. Ils paraissent, en effet (notamment d'après les recherches de Pictet), constitués par des groupements cycliques reliés par des chaînes pluriatomiques et la molécule très volumineuse, peut-être indéfinie dans un fil de caoutchouc ou dans une fibre de cellulose, aurait une architecture de la forme ci-dessous.

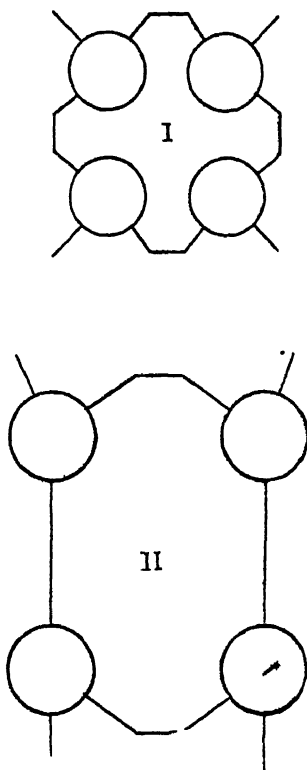



Fig. 2

Normalement les groupements annulaires sont trop rapprochés pour pouvoir être différenciés par radiographie.

L'extensibilité serait due à une déformation dans le sens de la force de traction, selon le schéma 2, en même temps que la distance plus grande des groupements cycliques permettrait de reconnaître l'existence des plans réticulaires.

M. E.-F. Armstrong. — Dans mon opinion, les grosses molécules colloïdales sont en réalité simplement des agrégats de molécules simples dans une forme lâche d'association. Par exemple, il a été possible, ainsi que Ling l'a montré, de séparer l'amidon ($C^6H^{10}O^5$) en deux molécules colloïdales plus simples. En général par des moyens mécaniques, ou finalement par des moyen, chimiques, la grosse molécule colloïdale peut être simplifiée jusqu'à cristalliser ou jusqu'à être sur le point de le faire, et il est probable qu'elle donne lieu à des molécules dans le sens strict du terme, avec une structure qui peut être exprimée en termes de la théorie de Bragg.

Les colloïdes caractéristiques des plantes et des animaux sont exactement des agrégats contenant des protéines, des hydrates de carbone, des groupes inorganiques et autres dans un état d'organisation défini, mais lâche, leur caractère particulier étant le développement de leur surface.

LE MÉCANISME

DE

LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

PAR M. THOMAS MARTIN LOWRY

PREMIÈRE PARTIE.

Introduction.

1. *Les deux espèces de valences.* — Le principal avantage que les chimistes ont retiré de la découverte de la structure électronique de la matière est d'avoir clairement reconnu l'existence de deux espèces de valences, ce qui est dû principalement au professeur G.-N. Lewis. Comme le moyen de les distinguer dépend en premier lieu du simple dénombrement des électrons, il est sans aucune importance que l'on se représente les électrons comme stationnaires ou se mouvant dans des orbites : à la vérité, si les physico-chimistes peuvent admirer la conception d'un atome dynamique et doivent évidemment apprendre à penser en termes de quanta et de niveaux d'énergie, il n'est pas évident que le chimiste inorganicien ou l'organicien aient gagné beaucoup à ces derniers développements de la théorie atomique. D'autre part, la distinction entre liaisons « polaires » et « non polaires » qui a été tirée d'abord de la considération de l'atome statique est d'importance vitale dans ces deux branches de la chimie, puisqu'elle explique également : 1° l'insuccès de Berzélius, lequel reconnaissait uniquement le type « polaire » de valence, dans ses tentatives de rendre compte des phénomènes de la chimie organique par sa théorie dualistique ou électrochimique, et 2°, en des années plus récentes, l'insuccès analogue des tentatives faites par des chimistes

organiciens, qui pensaient pouvoir résoudre par l'emploi de liaisons non polaires quelques-uns des problèmes les plus difficiles de la chimie du carbone, en utilisant uniquement les valences fixes (non polaires) de Kékulé et les valences dirigées de van't Hoff et Le Bel. Cet insuccès est rendu manifeste par le nombre imposant de types supplémentaires de valences introduits de temps à autre en chimie organique dans le but d'expliquer des types particuliers de propriétés inattendues, tels que liaisons de carbonium, liaisons centriques, liaisons para de longueur anormale, liaisons conjuguées, affinités résiduelles, valences partielles et supplémentaires, etc. La même impuissance des chimistes organiciens à rendre compte de tous les phénomènes de la chimie organique à l'aide d'un seul type de valence se manifeste d'ailleurs également dans les 20 hypothèses subsidiaires qui ont été faites pour expliquer l'inversion de Walden, phénomène qu'aucune d'elles, ainsi que Walden l'affirme, n'a réussi à élucider.

Dans deux conférences, faites à la Société chimique de France, les 26 et 28 mars 1924, et publiées dans le Bulletin de juillet et d'août de cette année [1] sous le titre « Nouveaux aspects de la théorie de la valence », j'ai déjà discuté assez complètement la méthode de classement des valences en deux types, et deux types seulement, et j'ai considéré les difficultés que l'on rencontre parfois en élaborant cette classification. Je n'ai, par conséquent, qu'à récapituler brièvement : 1° deux atomes de fluor, lesquels portent seulement 14 électrons L, peuvent former 2 octets complets par le seul fait du partage d'une paire d'électrons, 2° un atome de fluor et un atome de sodium, lesquels portent 16 électrons dans leurs enveloppes extérieures, peuvent former 2 octets complets d'électrons L sans le moindre partage. Dans le premier cas, une liaison non polaire est formée par *partage d'électrons*, tandis que dans le dernier, une liaison polaire est formée par *transfert d'électrons*. Ce mode numérique de classification, bien que d'une application très large, est en défaut dans le cas de l'hydrogène où 2 électrons peuvent former une enveloppe complète d'électrons K ; de sorte qu'il n'est pas immédiatement évident que nous ayons à postuler l'existence de deux types de liaisons entre un

[1] *Bull Soc. chim.*, 4e série, t. 36, 1924, p 815-837 et 905-921.

atome d'hydrogène et un atome d'un autre élément. Une certaine difficulté apparaît aussi, spécialement dans le cas d'éléments de transition, du fait que des enveloppes incomplètes d'électrons internes semblent tolérées avec une aisance remarquable dans la formation de composés de coordination. En général, toutefois, le simple dénombrement des électrons permettra de déterminer s'ils sont en nombre suffisant pour former des enveloppes complètes sans partage et, dans le cas contraire, de constater dans quelle mesure la mise en commun d'électrons est nécessaire.

2. *Valences dirigées et ions en disposition compacte.* — Les deux espèces de valences décrites plus haut diffèrent en ce que les liaisons « non polaires » sont indivisibles et de direction fixée comme les quatre sommets du tétraèdre de van't Hoff, tandis que l'attraction électrostatique entre ions de charge opposée, qui constitue la liaison « polaire », rayonne dans toutes les directions et peut se diviser à l'infini, ainsi que les surfaces des « sphères d'affinité » de Werner. L'existence de ces deux espèces de valences explique pourquoi la théorie de coordination de Werner a eu tant de succès dans certains domaines de la chimie inorganique régis par les liaisons polaires, et aussi pourquoi elle n'a pu apporter aucune contribution importante à la chimie organique, où les liaisons sont presque toujours du type « non polaire ». Il est, en effet, devenu évident, par l'analyse des cristaux au moyen des rayons X, que la conception d'une disposition compacte en sphères, qui forme la base de la théorie de Werner, est parfaitement reproduite par les ions d'un cristal de sel gemme, mais il est également évident que, si cette disposition prévalait aussi (comme le suppose Werner) dans les composés du carbone, le réseau ouvert du diamant et le filet à larges mailles de tous nos modèles de composés organiques deviendraient impossibles. Les valences dirigées tétraédriques mieux que les sphères en disposition compacte sont à envisager par conséquent quand nous considérons le réseau de liaisons réelles sur lequel la science de la chimie organique a été édifiée; et c'est seulement quand nous commençons à ioniser les liaisons que nous devons considérer la possibilité de développer toute autre configuration. Werner pourtant était très près de nos concep-

tions présentes sur le double caractère de la valence, lorsqu'il divisa les formules moléculaires des complexes inorganiques au moyen de ses crochets rectangulaires bien connus, et il aurait anticipé presque complètement sur la classification de Lewis, qui fait époque, s'il avait admis que les atomes ou radicaux de la sphère interne sont liés les uns aux autres (comme Sidgwick l'a suggéré depuis) par des liaisons réelles et sont ainsi soumis aux lois des valences dirigées; tandis que les atomes ou radicaux extérieurs aux crochets sont retenus uniquement par des forces électrostatiques et sont, par conséquent, soumis aux seules lois de la disposition compacte des ions. Au lieu de cela, il a commis l'erreur de postuler une disposition compacte des atomes à l'intérieur des crochets où les lois de la valence dirigée s'appliquent le plus évidemment et il vint quelques années trop tôt pour être à même d'appliquer l'idée de la disposition compacte aux ions eux-mêmes, lesquels (qu'ils soient simples ou complexes) se conforment parfaitement au principe de coordination quand ils sont agrégés dans des cristaux en disposition compacte.

3. *Molécules et ions en chimie organique.* — La chimie structurale est dès lors la chimie des liaisons non polaires ou dirigées, celles-ci seules étant capables de maintenir le réseau ouvert des atomes largement espacés dont l'extraordinaire stabilité est la principale merveille de la chimie organique et se trouve être en vérité un facteur essentiel de notre existence même. En ce qui concerne les ions de la chimie minérale, nous rencontrons une structure également ordonnée dans l'état cristallin, mais où l'ordre fait place au chaos dès que la structure cristalline est détruite, que ce soit par la dissolution ou par la fusion, les ions se dispersant et se mouvant çà et là en complète confusion, avec un continuel changement de partenaires, de façon que rien ne subsiste de leurs liens originaux. Même les petits groupes d'atomes qui résistent au processus de la dissolution, par exemple les ions simples des acides oxygénés CO^3, SO^4, ..., ou les ions plus complexes tels que $PtCl^{4--}$ et $Co(NH^3)_6{}^{+++}$ des composés de coordination, paraissent être préservés d'une destruction complète, uniquement par l'intervention des liaisons non polaires. Le système des formules de structure qui occupe une place si prédominante en chimie

organique, est donc une preuve de la stabilité des liaisons non polaires, entre le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, etc., grâce auxquelles les édifices moléculaires sont consolidés.

D'autre part, les valences polaires jouent un rôle important dans les deux branches de la chimie depuis qu'il y a de bonnes raisons d'affirmer que la réaction chimique est une propriété de ces valences polaires. Ainsi, même en chimie organique, la réactivité dépend probablement [comme l'a suggéré Lapworth ([1]) en 1901] de l'existence d'ions, ou de la formation d'ions (libres ou liés) par la rupture de liaisons non polaires. Les prédictions hardies d'Armstrong, qui datent de 40 ans ([2]), et qui ont comme base l'idée que la réaction chimique est une électrolyse renversée, ont été vérifiées de façon si étonnamment complète dans le domaine difficile de la chimie inorganique ([3]), qu'on ne peut s'empêcher d'appliquer cette idée à la chimie organique où la nécessité de faire usage de catalyseurs pour promouvoir une action chimique est même plus évidente actuellement qu'elle ne l'était en chimie inorganique au temps d'Armstrong.

4. *L'ionisation, condition de la réaction chimique.* — Le postulat fondamental du présent mémoire est donc qu'en *chimie organique comme en chimie inorganique la réaction chimique se passe entre ions, libres ou liés.* Ceci implique par exemple que, lorsque de l'éthylène se combine avec du chlore ou du brome, les liaisons sont rompues de façon asymétrique avec formation d'ions plutôt que symétriquement en donnant naissance à des radicaux neutres ou, en langage électronique, qu'un doublet d'électrons L partagé entre deux atomes se rattache *en bloc* à l'un ou l'autre de ces atomes lorsque ceux-ci se séparent et donne naissance à un sextet et un octet plutôt qu'à deux septets d'électrons. Cette manière de voir est en harmonie avec les faits suivants : 1° les radicaux libres tels que le triphénylméthyle donnent des solutions conductrices dans l'anhydride sulfureux et sont, par conséquent,

---

([1]) *Journ. Chem. Soc.*, t. 79, 1901, p. 1266. *Voir* plus loin, p. 152.

([2]) *Proc. Chem. Soc.*, 19 mars 1885, p. 39-40, 18 mai 1893, p. 145-151. — *B. A. Report Aberdeen*, 1885, p. 953.

([3]) Baker, *Trans Chem. Soc.*, t. 81, 1902, p. 400. — Armstrong, *Proc. R. S.*, t. 70, 1902, p. 99.

plus ou moins ionisés; 2° l'iode fondu et les solutions d'halogènes dans l'anhydride sulfureux possèdent de même des conductivités électriques très marquées. Elle rend compte aussi du fait 3° que l'union de l'éthylène avec le chlore ou le brome peut être énormément retardée, si même elle n'est pas complètement arrêtée lorsque l'on opère dans un vase intérieurement paraffiné ([1]), tandis que 4° dans un vase dont la paroi porte une pellicule d'eau adsorbée ou se trouve revêtue d'un composé organique polaire tel que l'alcool cétylique ou l'acide stéarique, l'action se produit avec une grande rapidité. Ces dernières observations seraient, en effet, très difficiles à expliquer si les ruptures de liaisons qui accompagnent la transformation chimique conduisaient à une dissociation en atomes ou radicaux neutres comme il semble que ce soit généralement le cas dans certaines dissociations thermiques.

Il n'est pourtant pas indispensable de supposer, si l'on adopte ces vues, que les ions d'un composé organique (ou d'un réactif) qui sont uniquement produits par l'intervention d'un catalyseur polaire, et au moment où l'action chimique est sur le point de s'effectuer, jouissent nécessairement d'une existence indépendante comme les ions d'une solution saline. A cet égard je serais tenté d'admettre les vues d'Armstrong, d'après lesquelles ces actions ont lieu dans un circuit électrolytique et de supposer que les ions existent seulement pour une très brève période avant d'être convertis en molécules neutres. Quoi qu'il en soit, l'idée que la transformation chimique dans les composés du carbone se poursuit par un processus d'ionisation, même momentané, me semble avoir une réelle valeur; non seulement elle fait entrer les réactions de la chimie organique dans le cadre des réactions d'ions qui nous sont familières en chimie inorganique, mais elle nous aide à interpréter des transformations chimiques dans lesquelles la nature des phases intermédiaires entre les produits initiaux et finaux est très difficile à imaginer, ou dans lesquelles il est difficile de découvrir pourquoi des réactions se poursuivent différemment, parfois, sous l'influence des différents catalyseurs, même si les produits finaux des deux types de transformation sont manifestement de stabilité

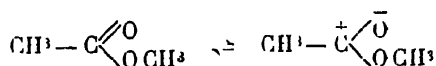
([1]) NORRISH, *J. C. S.*, t. 123, 1923, p. 3006.

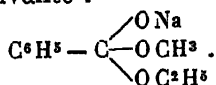
inégale. Je ne me propose pas cependant de discuter, du point de vue des physico-chimistes, le mécanisme intime de l'activation, ou la question de savoir si elle s'accomplit en une seule phase ou par une série de niveaux d'énergie; mais adoptant par commodité le point de vue simple (mais peut-être trop simple) qu'activation est synonyme d'ionisation, je me propose de montrer comment cette idée peut être utilisée pour éclairer certains points obscurs de la chimie organique, et fournir un symbolisme facile que les chimistes organiciens peuvent utiliser lorsqu'ils sont placés devant des problèmes qui ne peuvent pas être résolus par la simple considération des liaisons non polaires de Kékulé.

DEUXIÈME PARTIE.

Hydrolyse et éthérification

5. *Mécanisme de l'hydrolyse.* — Il me semble opportun de commencer par une étude de l'hydrolyse et de montrer comment les idées plus précises sur la valence, dont nous bénéficions à présent. peuvent être utilisées à préciser notre représentation et à nous éclairer sur le mécanisme caché de ce processus. Partons de cette idée que toutes les liaisons d'un éther sont du type non polaire, mais que la double liaison peut probablement être ionisée plus facilement que n'importe quelle simple liaison, par exemple d'après le schéma suivant :

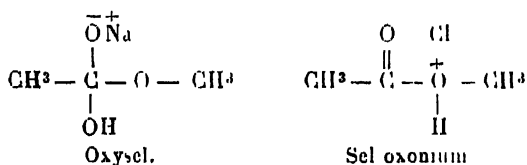
$$CH^3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\,CH^3\end{matrix} \rightleftharpoons CH^3-\overset{+}{C}\begin{matrix}\nearrow \overset{-}{O} \\ \searrow O\,CH^3\end{matrix}$$

Il est à présent bien admis que les éthers sont des composés « amphotères » possédant les deux propriétés acide et basique. et que l'action catalytique des bases et des acides marche de pair avec leur aptitude à se combiner avec les éthers. Ainsi l'action du méthylate de sodium sur le benzoate d'éthyle donne réellement lieu à un composé d'addition qui a été formulé par von Pechmann (1) de la façon suivante :

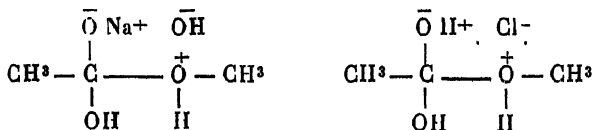
$$C^6H^5-C\begin{matrix}\nearrow O\,Na \\ -O\,CH^3 \\ \searrow O\,C^2H^5\end{matrix}.$$

(1) *Ber*, t. 31, 1898, p. 503.

Un composé d'addition de ce type doit toutefois être regardé comme un sel et comme tel on doit se le représenter formé d'ions, exactement comme le chlorure de sodium, lequel semble exister même à l'état solide comme un agrégat d'ions Na^+, Cl^-, et jamais comme une molécule véritable Na — Cl, puisque l'introduction d'une liaison entre les deux atomes produirait un excédent de deux électrons. On peut supposer de même que l'oxygène du groupe C — O — C possède des propriétés basiques (comme celles qui permettent à $CH^3.O.CH^3$ de former un chlorhydrate solide) et que celles-ci le rendent apte à former des composés d'addition avec les acides dont certains ont été isolés par congélation ([1]). Ces produits d'addition avec les acides (qui sont formés avec un grand dégagement de chaleur et sont des électrolytes à l'état fondu ou en solution dans l'un ou l'autre de leurs constituants) doivent toutefois être formulés aussi comme « sels », c'est-à-dire comme formés d'ions réunis par attraction électrostatique et non joints par une liaison.

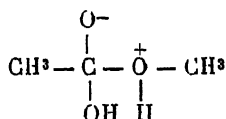
Le produit initial de l'action d'un acide ou d'un alcali sur un éther peut donc être formulé comme un sel ionisé de l'un des deux types développés ci-dessous, c'est-à-dire comme un oxysel ou comme un sel d'oxonium.

$$\begin{array}{c} \overset{-}{O}\overset{+}{Na} \\ | \\ CH^3 - C - O - CH^3 \\ | \\ OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \quad Cl \\ \| \quad + \\ CH^3 - C - O - CH^3 \\ | \\ H \end{array}$$

Oxysel. Sel oxonium

Si l'hydrolyse se produit en solution aqueuse, il n'est pas déraisonnable de supposer que, simultanément à l'addition de l'alcali ou de l'acide à un atome d'oxygène, de l'eau se fixe sur l'autre. Cette hypothèse nous permet précisément de formuler les deux composés intermédiaires de semblable manière :

$$\begin{array}{c} \overset{-}{O}\,Na^+ \quad \overset{-}{O}H \\ | \qquad\quad + \\ CH^3 - C ——— O - CH^3 \\ | \qquad\quad | \\ OH \qquad H \end{array} \qquad \begin{array}{c} \overset{-}{O}\,H^+ \quad Cl^- \\ | \qquad\quad + \\ CH^3 - C ——— O - CH^3 \\ | \qquad\quad | \\ OH \qquad H \end{array}$$

([1]) MAAS et MC INTOSH, *J. A. C. S.*, t. 34, 1912, p. 1273.

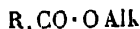
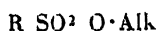
Il est alors visible que (en dehors du catalyseur, une fois de plus complètement ionisé) le composé intermédiaire dans les deux cas est un sel d'une molécule bipolaire ([1]) qui peut être représentée par la formule

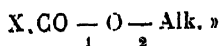
$$CH^3-\underset{OH}{\overset{O^-}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{+}{\underset{|}{O}}}-CH^3$$

Jusqu'ici nous avons donc assigné au catalyseur une fonction réelle, à savoir celle de former un sel d'une molécule bipolaire; mais comment cela peut-il nous aider à interpréter l'hydrolyse? Notons : 1° qu'en nous appuyant sur la faculté qu'a la molécule bipolaire de former des sels, nous avons amené l'éther à fixer une molécule d'eau jusqu'à présent sans scission en acide et alcool; 2° qu'une molécule d'acide acétique et une molécule d'alcool méthylique existent dès à présent avec tous leurs atomes unis par des liaisons réelles bien que chaque molécule porte encore une charge électrique et soit attachée à sa voisine par une liaison non polaire; 3° que, bien qu'il y ait des moyens variés de neutraliser les charges de la molécule bipolaire, ceci peut être effectué le plus aisément en ionisant la liaison centrale, dont la rupture est le principal objet de tous nos efforts ([2]). Je suggère donc qu'il ne peut pas y avoir de meilleure voie pour rompre une telle liaison que d'établir à chacune de ses extrémités un système chargé électriquement ou polarisé, d'un caractère tel qu'il soit neutralisé le plus facilement par la rupture de la liaison. Conformément à cette

---

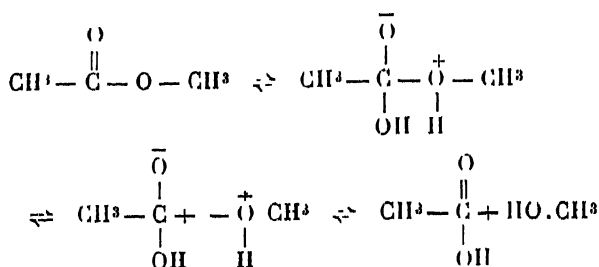
([1]) Comparer avec le *Zwitterion* de Bulmann (*Ann.*, t. 388, 1912, p. 330).

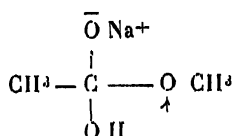
([2]) Ferns et Lapworth (*J. C. S*, t. 101. 1912, p. 275) ont suggéré, en 1912, que le point de rupture est différent dans les éthers sulfoniques et carboxyliques

$$R\ SO^2\ O\cdot Alk \qquad R.CO\cdot O\ Alk$$

Cette opinion, en ce qui concerne les éthers carboxyliques, a été exprimée à nouveau en 1914 par Jones et Lapworth (*Proc. C S.*, t. 30, 1914, p. 142), qui énoncèrent que « l'hydrolyse d'un éther, soit par les acides, soit par les alcalis, entraîne la rupture de la molécule en 1 et non en 2

$$X.CO\underset{1}{-}O\underset{2}{-}Alk. »$$

conception, le secret du processus de l'hydrolyse doit être trouvé dans la formation et la décomposition de la molécule bipolaire, d'après le schéma ci-dessous :

$$CH^3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH^3 \rightleftharpoons CH^3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle \bar{O}}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{+}{O}}-CH^3$$

$$\rightleftharpoons CH^3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle \bar{O}}{|}}{C}}+-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{+}{O}}\ CH^3 \rightleftharpoons CH^3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}}+HO.CH^3$$

La saponification par les alcalis, bien que communément décrite comme hydrolyse, ne comporte pas une réelle addition d'eau à l'éther, mais celle des atomes de l'alcali. Il est par conséquent possible que le composé initial d'addition avec l'alcali se rompe directement en alcool et un sel d'acide gras, sans fixer une molécule d'eau, d'après

$$CH^3-\underset{\underset{\displaystyle O\ H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle \bar{O}\ Na^+}{|}}{C}}\text{——}\underset{\uparrow}{O}\ CH^3$$

Ce mécanisme plus bref peut être justifié : 1° en invoquant qu'il implique uniquement une migration $\alpha-\gamma$ de l'atome d'hydrogène avec une scission consécutive de la molécule (¹) ; 2° en considérant que c'est un simple renversement du processus d'addition de HX au groupe carbonyle des cétones. Il ne paraît cependant pas probable que le radical acide du complexe, lequel a déjà acquis une charge négative par la séparation d'un ion sodium, retienne assez d'acidité pour permettre le détachement ultérieur d'un proton de l'autre groupe hydroxyle. En outre, ce mécanisme raccourci ne peut être appliqué à l'hydrolyse par catalyseur acide, dans laquelle il doit y avoir une addition effective des éléments de l'eau. Le schéma le plus général doit donc avoir la préférence, puisqu'il a encore l'avantage de satisfaire le juste instinct qui a

(¹) LAPWORTH, *J. C. S.*, t. 73, 1898, p. 351.

conduit la majorité des chimistes à considérer la saponification comme une hydrolyse catalysée par les alcalis, plutôt que comme une transformation chimique d'un type totalement différent.

Cette considération du rôle essentiel joué par l'eau dans la saponification aussi bien que dans l'hydrolyse est également fondée sur le fait que la vitesse de saponification se réduit à des proportions presque négligeables dans l'alcool absolu, en contraste marqué avec le fait que la vitesse de l'éthérification est diminuée par l'addition d'eau (1). Ainsi dans la saponification du benzoate d'éthyle et de l'isobutyrate d'éthyle par l'hydrate potassique, la constante de vitesse est 2000 fois plus petite dans l'alcool que dans l'eau. La vitesse est à nouveau réduite au tiers (c'est-à-dire à $\frac{1}{6000}$ de la vitesse initiale dans l'eau) lorsque la saponification est faite au moyen d'éthylate de sodium, car dans ce cas la proportion moléculaire d'eau exigée pour l'hydrolyse peut uniquement être fournie par la conversion d'une quantité correspondante d'alcool en éther. Les constantes de vitesse enregistrées par Cashmore, Mc Combie et Scarborough pour certaines concentrations choisies sont les suivantes :

Constante de vitesse

Alcool pour 100.	Benzoate d'éthyle	Isobutyrate d'éthyle
20	1,22	1,19
40	0,290	0,350
60	0,133	0,173
80	0,085	0,093
90	0,048	0,050
95	0,028	0,031
97,5	0,0165	0,018
100	0,00165	0,00165

Tenant compte de ce que l'éthérification est retardée par l'eau (2), l'accélération ici enregistrée correspond étroitement à

(1) KAILAN, *Monatsh*, t. 27, 1906, p. 543 et p. 147 de ce rapport.

(2) L'élimination de la compétition de l'éther avec l'eau pour la possession de l'alcali irait jusqu'à neutraliser l'effet de la compétition avec l'alcool à laquelle le retard de la saponification dans l'alcool absolu peut être en partie attribué (cf. *J. C. S.*, t. 119, 1921, p. 973).

ce que l'on peut attendre si le composé intermédiaire est formé par l'union de l'éther avec l'alcali et *avec l'eau.*

6. *Éthérification.* — Ce processus qui est l'inverse de l'hydrolyse doit se poursuivre par les mêmes phases mais dans la direction opposée. Ici, cependant, les processus inverses d'hydrolyse et d'éthérification ne sont pas exactement comparables, puisque les alcalis qui sont des catalyseurs efficaces de l'hydrolyse s'opposent complètement à l'éthérification; celle-ci ne peut, pour cette raison, être réalisée qu'à l'aide de catalyseurs acides. Un coup d'œil sur l'abondante littérature relative à l'hydrolyse et l'éthérification conduit aux conclusions suivantes :

1° *Les acides agissent en vertu de leur aptitude à fournir un supplément de protons qui s'ajoutent aux molécules catalysées*, formant des composés d'addition instables à partir desquels naissent les produits finaux [1].

2° *Dans l'éthérification, ces composés d'addition ne sont pas formés par les acides qui sont éthérifiés*, car ceux-ci ne peuvent avoir de grande tendance à se transformer en un superacide par absorption d'un proton supplémentaire; cependant, les catalyseurs acides feront rétrograder évidemment leur dissociation en restituant à l'ion son complément normal de protons

Sous ce rapport, il est digne de remarque que bien que les acides organiques forment volontiers des molécules doubles, ou se combinent les uns aux autres et avec l'acide sulfurique (lequel donne des composés d'addition avec les acides succinique, mésaconique, benzoïque, *o.m.p.* toluique, crotonique, cinnamique et fumarique [2], il est très exceptionnel qu'ils se combinent aux acides monobasiques. La combinaison de l'acide bromhydrique avec l'acide benzoïque [3] est, en vérité, presque le seul cas constaté, bien que Steiner en 1874 [4], ait isolé un composé d'acide

---

(1) Kastle, *Amer. Chem. J.*, t 19, 1897, p. 894.

(2) Hoogewerff et Van Dorp, *Rec. Trav. chim*, t. 18, 1899, p. 211. — Kendall, *J. A. C. S.*, t. 36, 1914, p. 1722, 2498.

(3) Maas et Mc Intosh, *J. A. C. S.*, t. 33, 1911, p. 70.

(4) *Ber.*, t. 7, 1874, p. 184.

acétique avec du brome et de l'acide bromhydrique de formule ($C^2H^4O^2$) Br^2. HBr comme produit intermédiaire dans la préparation de l'acide bromacétique.

3° *Ce sont, par conséquent, les alcools qui fournissent les composés d'addition initiaux* puisqu'ils possèdent des propriétés basiques suffisantes pour se comporter comme d'actifs accepteurs de protons du catalyseur (1) et qu'ils ont une tendance marquée à former des sels. Ainsi, Maas et Mc Intosh (2) ont montré que les alcools éthylique et méthylique forment des bromhydrates qui sont plutôt plus stables que ceux des éthers correspondants. Ces composés fondent à une température plus élevée que leurs composants et sont formés *avec un dégagement de chaleur égal ou supérieur à celui que l'on observe dans la neutralisation d'un acide halogéné par la potasse*. Ils donnent aussi des solutions conductrices lorsqu'ils sont fondus ou mis en solution dans l'un ou l'autre des constituants et sont donc de caractère éminemment salin.

4° *L'eau dispute néanmoins à l'alcool la possession des protons* puisqu'elle retarde la marche de l'éthérification quand elle est ajoutée en faible quantité au milieu; elle a une influence retardatrice semblable dans d'autres formes de la catalyse par les ions hydrogène (3).

Comment ces conclusions relatives à l'éthérification peuvent-elles s'adapter au mécanisme de l'hydrolyse exposé plus haut? La réponse à cette question est qu'elles nous permettent d'adapter le processus entier au type familier de transformation chimique illustré par la formation des cyanhydrines d'aldéhydes. Ainsi nous voyons immédiatement que le catalyseur acide a converti la molécule d'alcool acceptrice de protons en un ion émetteur de protons, c'est-à-dire qu'il a forcé une molécule faiblement amphotère à assumer les fonctions d'un acide. En même temps, en faisant rétrograder la dissociation électrolytique de l'acide organique, il

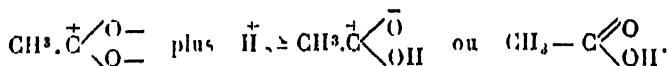
---

(1) GOLDSCHMIDT et UDBY (*Zeit. phys. Chem*, t. 60, 1907, p. 728) affirment avoir établi cette opinion expérimentalement, mais cette revendication n'est pas admise par Fitzgerald et Lapworth (*Ester catalysis and a modification of the theory of acids* (*J. C S.*, t. 93, 1908, p. 2163).

(2) *J. Ch. S*, t. 34, 1912, p. 1273.

(3) FITZGERALD et LAPWORTH, *loc. cit.*

a forcé celui-ci à développer ses fonctions cétoniques (*cf.* HANTZCH, *Ber.*, 50, 1917, p. 1438) :

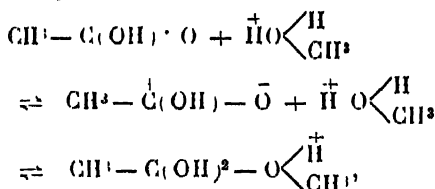
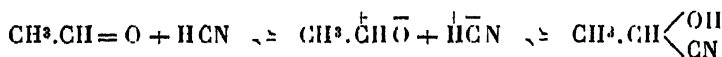
$$CH^3.\overset{+}{C}\begin{matrix}\diagup O- \\ \diagdown O-\end{matrix} \text{ plus } \overset{+}{H} \rightleftharpoons CH^3.\overset{+}{C}\begin{matrix}\diagup \bar{O} \\ \diagdown OH\end{matrix} \text{ ou } CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

Nous pouvons, par conséquent, représenter l'union de l'alcool avec l'acide sous l'influence d'un catalyseur acide, comme l'addition de HX à $>C=O$, c'est-à-dire exactement comme l'addition de CNH à une aldéhyde ou une cétone [1] :

$$CH^3-C(OH):O+\overset{+}{H}O\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

$$\rightleftharpoons CH^3-\overset{+}{C}(OH)-\bar{O}+\overset{+}{H}\,O\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

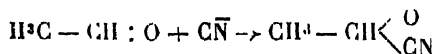
$$\rightleftharpoons CH^3-C(OH)^2-O\begin{matrix}\diagup \overset{+}{H} \\ \diagdown CH^3\end{matrix},$$

comparez

$$CH^3.CH=O+HCN \rightleftharpoons CH^3.\overset{+}{C}H\bar{O}+\overset{+}{H}\bar{C}N \rightleftharpoons CH^3.CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CN\end{matrix}$$

Nous avons donc simplement suivi dans ce cas la règle usuelle pour la formation de composés d'addition chez les cétones et les aldéhydes, puisque nous avons additionné un proton [2] à l'oxygène et le reste de la molécule au carbone.

---

[1] Lapworth a montré que cette action est purement ionique, qu'elle procède par addition primaire de $\bar{CN}$ et non de HCN à l'aldéhyde ou à l'acétone car elle n'a lieu qu'en solution alcaline. L'étape essentielle de cette réaction est donc la suivante

$$H^3C-CH:O+\bar{CN} \rightarrow CH^3-CH\begin{matrix}\diagup \bar{O} \\ \diagdown CN\end{matrix}$$

Elle est strictement comparable à l'addition de $\bar{OH}$ ou de $\overset{+}{H}$ à un éthen, (voir § 5 plus haut) dans chaque cas le processus d'addition comprend le transfert d'un électron de l'ion à la molécule organique, ou inversement, le *radical* de l'ion se fixant à la molécule organique par une liaison réelle, en même temps que la *charge* de l'ion migre sur un atome contigu de la molécule organique Ce mécanisme auquel on a fait ainsi appel dans trois cas différents est bien certainement d'une importance fondamentale en chimie organique.

[2] Il est indifférent de regarder comme chargé positivement dans l'ion oxonium l'atome d'oxygène central, ou l'un ou l'autre des atomes d'hy-

Le produit intermédiaire diffère de la molécule bipolaire décrite plus haut dans le paragraphe 5, uniquement en ce que l'oxygène acidique

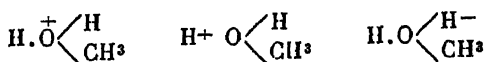
$$\overset{\overline{O}}{\underset{OH}{-\overset{|}{\underset{|}{C}}-}}$$

s'y trouve en combinaison avec un proton au lieu d'être à l'état libre, l'ionisation de l'hydroxyle acidique ayant été restreinte par l'acide fort employé comme catalyseur. Il n'y a donc plus qu'à détacher ce proton et une molécule d'eau pour former l'éther et compléter ainsi le processus de l'éthérification. Le mécanisme décrit apparaît donc d'une manière encore plus convaincante lorsqu'on le considère dans une direction autre que celle de l'hydrolyse.

7. *Vitesse de l'éthérification et de l'hydrolyse.* — On verra aisément que les vitesses de l'éthérification et de l'hydrolyse dependent toutes deux de la faculté qu'a la molécule bipolaire de former des sels, cette molécule bipolaire constituant l'étape intermédiaire dans chacune de ces réactions, et que l'efficacité de n'importe quel catalyseur donné est essentiellement déterminée par son aptitude à tirer parti de cette faculté. Le fait que l'hydrolyse est arrêtée presque complètement dans les solutions neutres indique que la molécule bipolaire intermédiaire est trop instable pour persister en l'absence d'acide ou d'alcali. Cette autre circonstance, que l'hydrolyse est généralement de beaucoup plus rapide en solution alcaline qu'acide, indique que la molécule bipolaire se forme plus promptement en présence d'alcalis qu'en présence d'acides, c'est-à-dire que ses propriétés basiques sont plus fortes que ses propriétés acides. Si cependant cette condition était renversée on pourrait s'attendre à ce que les acides soient de meilleurs catalyseurs.

---

drogène qui lui sont liés

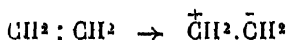
$$H.\overset{+}{O}\langle^{H}_{CH^3} \qquad H+\ O\langle^{H}_{CH^3} \qquad H.O\langle^{H-}_{CH^3}$$

puisque chacun de ces atomes emportera avec lui une charge positive lorsqu'il sera séparé à l'état de proton.

TROISIÈME PARTIE

La transformation isomérique.

8. *Électrotropie, prototropie et ionotropie.* — A côté de l'hydrolyse, les transformations chimiques les plus intéressantes peut-être sont celles qui comprennent une interconversion d'isomères. Ces transformations isomériques peuvent être classées en différents groupes selon qu'elles comportent : 1° un déplacement d'électrons seulement ; 2° de protons seulement, ou 3° de radicaux plus complexes.

1° *L'électrotropie* ou le déplacement d'un électron a déjà été envisagée dans le paragraphe 4 comme étant le principal facteur de l'activation qui précède si souvent la transformation chimique, spécialement en chimie organique. Ainsi, nous avons déjà considéré la probabilité que, lorsque l'éthylène s'unit au brome, une phase essentielle du processus est l'ionisation de la double liaison

$$CH^2 : CH^2 \rightarrow \overset{+}{C}H^2.\overset{-}{C}H^2$$

Le produit ionisé peut n'être qu'une simple étape dans le cours de la réaction, mais sa formation sera classée comme *électrotropie*, puisque seule la distribution des électrons est altérée et qu'il n'y a pas de migration d'atomes.

2° *La prototropie* dépend de la migration d'un proton ou « hydrogène mobile », généralement suivie d'un réarrangement conséquent des électrons formant les liaisons. Le double caractère de ce processus fut clairement reconnu par Jacobsen (1) qui proposa en 1887 que le terme « desmotropie » ou déplacement de liaison soit utilisé pour représenter ces changements isomériques qui dépendent d'un réarrangement de liaisons corrélatif au déplacement d'un atome d'hydrogène, c'est-à-dire pour dénommer le groupe de transformations qui sont actuellement désignées par le

---

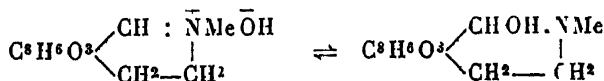
(1) *Ber.*, t. 20, 1887, p. 1732.

terme de *prototropie* [1]. On peut regretter que ce terme avantageux ait été distrait pour un autre usage par Hantzsch et Hermann [2], de sorte qu'un terme nouveau et plus expressif est devenu nécessaire.

La plupart des cas cités par van Laar en 1885 et 1886, pour illustrer sa conception de la « tautomérie », étaient des exemples de ce type de transformation isomérique. Comme cependant le terme de tautomérie a été défini comme signifiant que les composés représentés par deux ou plusieurs formules de structure ne sont *pas isomères mais identiques*, il est clair qu'en dépit de l'exceptionnelle facilité qu'ont les protons de passer d'un atome à l'autre, les composés prototropiques ne sont *pas des tautomères, mais bien des isomères*. Ils sont en fait de véritables isomères pouvant souvent être isolés à l'état pur par cristallisation et susceptible d'une grande stabilité même à l'état liquide s'ils sont purifiés avec soin, puisque leur transformation dépend (ainsi que tant d'autres transformations chimiques) de la présence d'un catalyseur.

3° *L'ionotropie.* — Le troisième groupe de transformations isomériques comprendrait tous les réarrangements de structure moléculaire autres que les deux types spéciaux exposés plus haut. A cet égard, l'auteur adopte comme généralement acceptable le point de vue de Lapworth [3], que « c'est à la dissociation électrolytique, souvent sans doute à peine accusée, qu'il faut attribuer la majorité des transformations des composés organiques ». Les transformations dans lesquelles des radicaux autres que l'hydrogène se déplacent peuvent par conséquent être formulées comme comportant une *migration d'ions* et peuvent être désignées sous le terme d'*ionotropie*. Ce terme peut être appliqué, par exemple, à la migration de l'hydroxyle dans la cotarnine [4]

$$C^8H^6O^3\left\langle\begin{matrix}CH : \overset{+}{N}Me\overset{-}{O}H\\ \quad\quad | \\ CH^2\text{—}CH^2\end{matrix}\right. \rightleftharpoons C^8H^6O^3\left\langle\begin{matrix}CH\,OH.NMe\\ \quad\quad | \\ CH^2\text{—}CH^2\end{matrix}\right.$$

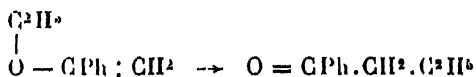
---

(1) On a suggéré d'employer de préférence le terme *protonotropie* pour désigner une migration de proton — Nous utilisons, cependant tout au long de ce rapport le terme *prototropie*.

(2) *Ber.*, t. 20, 1887, p. 2802.

(3) *J. C. S*, t. 79, 1901, p. 1266.

(4) Dobbie, Lander et Tinkler, *J. C. S.*, t. 83, 1903, p. 598.

ou de l'éthyle dans l'iso-acétophénone-éthyl-éther (¹), citée par Lapworth comme un exemple de transformation isomérique

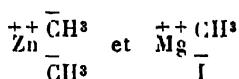
$$\begin{array}{l} C^2H^5 \\ | \\ O - CPh : CH^2 \end{array} \rightarrow O = CPh.CH^2.C^2H^5$$

Il peut aussi être appliqué à la permutation d'un radical avec l'hydrogène (ou avec un autre radical) dans les transformations isomériques de la série benzénique. Puisqu'il n'est pas certain, toutefois, que toutes les autres transformations isomériques peuvent être formulées de cette façon, je préfère considérer l'ionotropie, ainsi que l'électrotropie et la prototropie, comme un cas spécial du phénomène général de la transformation isomérique.

9. *La migration ionique comme base de la transformation isomérique.* — Il pourrait sembler à première vue que la transformation isomérique consiste en un simple réarrangement des atomes à l'intérieur de la molécule, conséquence de l'agitation thermique. Depuis longtemps, cette interprétation simple est devenue inadmissible, excepté pour ce qui regarde le déplacement des électrons, lequel constitue l'activation. Ainsi la simple agitation thermique n'est pas suffisante pour entraîner la permutation de l'hydrogène et du radical hydroxyle du groupe $>$CH OH dans la série des sucres, ou pour changer le signe d'un atome de carbone asymétrique dans des composés d'autres types; et même les transformations prototropiques si aisées qui donnent lieu à la mutarotation peuvent être suspendues si l'on opère avec grand soin. Il n'y a donc pas de raison de supposer qu'un réarrangement quelconque d'atomes puisse se produire dans une molécule s'il n'entre pas en jeu un mécanisme dans lequel d'autres molécules sont appelées à prendre part. Comment donc le changement isomérique pourra-t-il se produire? La réponse doit encore être cherchée dans l'ionisation des liaisons (²). Ainsi, quand un radical émigre, nous soupçonnons immédiatement qu'il a été arraché sous la forme d'un ion, à une partie de la molécule, grâce à l'intervention d'une molécule ou d'un ion catalyseur, puis restitué à quelque autre partie de la molécule. L'opinion que le radical voyage sous la forme d'un

(¹) Classen, *Ber.*, t. 29, 1896, p. 2931.

(²) *Cf.* Lapworth, *J. C. S.*, t. 79, 1901, p. 1266.

ion n'a jamais été sérieusement discutée dans le cas de l'hydrogène, puisque ceci n'implique rien de plus que l'existence d'un faible degré d'acidité dans les hydrures isomères, et ceci peut souvent être établi expérimentalement par la préparation de dérivés sodiques ou potassiques. Des conditions semblables doivent cependant prévaloir aussi dans le cas des autres groupes qui sont capables de migration. Ainsi les radicaux variés (Cl, OH, NO^2, CH^3, SO^3H, CO^2, H, NHPh, etc.), qui émigrent de la chaîne latérale dans l'anneau lors de l'isomérisation en série benzénique, doivent être supposés voyager d'un point à l'autre sous forme d'ions; de même dans la transposition de Beckmann, la permutation de OH avec CH^3, C^6H^5, etc., implique l'existence d'ions méthyle, phényle aussi bien que d'ions hydroxyles. L'existence de ces ions est déjà bien probable dans les composés organo-métalliques trés actifs, tels que le zinc méthyle et le réactif de Grignard, car ceux-ci doivent vraisemblablement leur efficacité comme agents de méthylation et d'alkylation aux ions alkyles qui sont représentés dans les formules suivantes :

$$\overset{++}{Zn}\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{-}{C}H^3}{\underset{-}{}CH^3} \quad \text{et} \quad \overset{++}{Mg}\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{-}{C}H^3}{\underset{-}{}I}$$

L'existence réelle de ces ions a d'ailleurs été prouvée par la conductivité électrolytique de « radicaux libres » lorsqu'ils sont dissous dans l'anhydride sulfureux liquide (§ 4). Aucune objection ne pourrait donc être élevée s'il devenait nécessaire de s'en servir pour imaginer un mécanisme des transformations isomériques du troisième groupe, analogue à celui qui par la migration d'un proton sert à expliquer les transformations isomériques du second groupe.

10 *La règle α — γ de Lapworth sur la transformation isomérique.* — Les règles qui régissent le cours de la transformation isomérique (dans les deux cas de prototropie et d'ionotropie) pour les composés non saturés conjugués, et aromatiques, furent développées par Lapworth en 1898 [1] dans un important mémoire intitulé : « *A Possible Basis of Generalisation of Intramolecular Changes in organic Compounds* ».

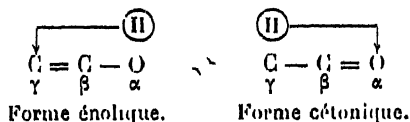
---

[1] *J. C. S.*, t. 73, 1898, p. 445.

1° Lapworth attira l'attention sur le fait que dans *les composés desmotropes* « le groupe labile... se déplace à partir de l'atome α pour s'attacher à l'atome γ, le réarrangement convenable des liaisons ayant lieu entre les trois atomes fixes » α, β, γ.

Ainsi, un changement céto-énolique peut être représenté par le schéma suivant :

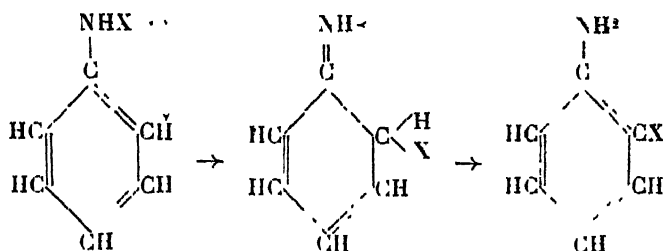
$$\underset{\gamma}{C}=\underset{\beta}{C}-\underset{\alpha}{O}(H) \rightleftarrows (H)\underset{\gamma}{C}-\underset{\beta}{C}=\underset{\alpha}{O}$$

Forme énolique. Forme cétonique.

2° Cette conception lui permit de prévoir que « *deux groupes mobiles attachés aux atomes α et γ pourraient changer de place sans altération finale de la disposition originale des liaisons simples et éthyléniques* ». Ainsi, si l'un des groupes se déplace de la position α en γ avec le réarrangement de liaisons corrélatif, et qu'alors le second groupe se meuve de la position γ en α avec un réarrangement inverse des liaisons, il est clair que la disposition primitive des liaisons sera restaurée.

3° Il était évident aussi *qu'un groupe labile pourrait se mouvoir le long d'une chaîne d'atomes unis par des liaisons alternativement simples et double, celles-ci changeant de place lors du passage du groupe mobile*, si bien que ce groupe pourrait voyager de α jusqu'en γ, puis de γ à la position ε dans la chaîne.

Au moyen de cette règle, Lapworth fut à même de comprendre dans un seul grand principe général, non seulement les transformations prototropiques du type 1°, lesquelles comprennent uniquement la migration d'un proton et un arrangement corrélatif des liaisons, mais aussi le groupe très important des transformations isomériques de la série benzénique, lesquelles sont généralement du type 2° puisqu'elles comprennent une migration ionotropique d'un radical X, par exemple de la chaîne latérale vers le noyau outre la migration prototropique d'un atome d'hydrogène dans la direction opposée, soit de l'anneau vers la chaîne latérale. Des permutations telles que celles-ci furent attribuées par Lapworth à deux migrations $\alpha\gamma$ successives, accompagnées d'un réarrangement des liaisons entre les atomes considérés, mais d'un caractère opposé, de façon à retrouver finalement l'arrangement

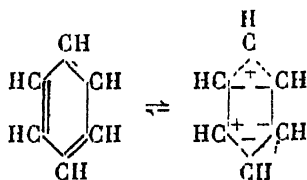
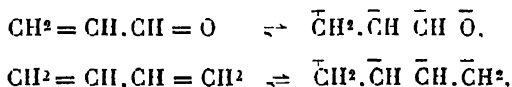
primitif des liaisons. Ainsi l'échange d'un halogène dans la chaîne latérale d'une chloramine avec un hydrogène en *o*-position dans le noyau peut être représenté comme ayant lieu par une double transformation $\alpha\gamma$ comme suit :

```
      NHX ..                NH<                   NH²
       |                    ||                     |
       C                    C                      C
      / \\                 / \                    / \
  HC//    \\CH         HC//    \C/H            HC//    \CX
   ||      |     →      ||      | \X     →      ||      |
  HC\\    //CH         HC\     /CH            HC\     CH
      \  //                \ //                    
       CH                   CH                     CH
```

11. *La conjugaison comme base de la règle $\alpha\gamma$.* — La règle $\alpha\gamma$ de Lapworth a été présentée un an avant la théorie de la conjugaison de Thiele, mais elle peut être expliquée très simplement en faisant usage d'une interprétation polaire de cette théorie, c'est-à-dire en se servant de la conception *de molécules polaires* et *d'ions multipolaires* que nous avons exposée d'abord dans un mémoire sur « la polarité des doubles liaisons [1] », puis discutée plus complètement dans les deux conférences faites devant la Société chimique de France, auxquelles il a déjà été fait allusion (p. 136).

a. Propriétés des molécules polaires. — Conformément à cette conception, lorsqu'un système de doubles liaisons conjuguées s'ionise, l'ionisation se fera généralement de telle sorte qu'*alternativement des charges + et des charges — soient développées sur des atomes consécutifs.* Ainsi l'ionisation des doubles liaisons de l'acroléine, du butadiène et du benzène se produit comme suit :

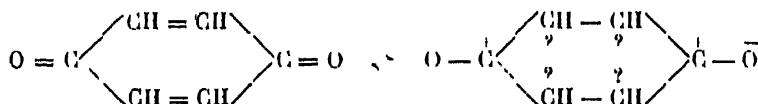
$$CH^2 = CH.CH = O \rightleftharpoons \overset{+}{C}H^2.\overset{-}{C}H\ \overset{+}{C}H\ \overset{-}{O}.$$

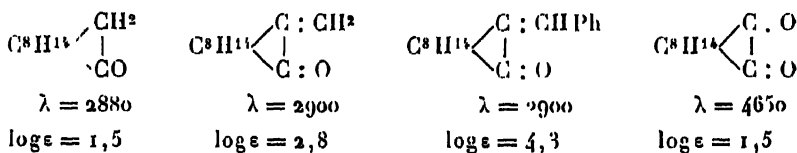
$$CH^2 = CH.CH = CH^2 \rightleftharpoons \overset{+}{C}H^2.\overset{-}{C}H\ \overset{+}{C}H.\overset{-}{C}H^2,$$

```
                              H
       CH                     C
    HC//  \CH            HC/-+-\CH
     ||    |      ⇌        |    |
    HC\\  //CH           HC\+-/CH
       CH                    CH
```

(1) *J. C. S.*, t. 123, 1923, p. 822.

Le fait que les composés conjugués donnent lieu à des produits d'addition en 1.2 ou en 1.4 mais non en 1.3 peut être attribué à cette circonstance que les charges + et les charges — des deux ions du réactif, par exemple $\overset{+}{H}\overset{-}{X}$ ou $\overset{+}{Br}\overset{-}{Br}$ peuvent seulement trouver des charges convenables pour leur neutralisation dans ces positions.

Note. — Dans les cas qui viennent d'être cités, où il y a une alternance régulière de charges + et —, les polarités sont dites *concordantes*. Dans d'autres cas toutefois la tendance que présente l'oxygène plutôt que l'azote ou le carbone à assumer une charge négative peut conduire au développement de *polarités discordantes ou croisées* comme dans la quinone :

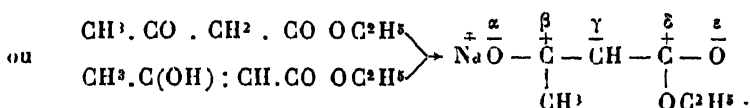
$$O = C\begin{matrix} \diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH = CH \diagup \end{matrix}C = O \quad \rightleftarrows \quad O - \overset{+}{C}\begin{matrix} \diagup \overset{?}{C}H - \overset{?}{C}H \diagdown \\ \diagdown \underset{?}{C}H - \underset{?}{C}H \diagup \end{matrix}\overset{+}{C} - \overset{-}{O}$$

Il est digne de remarque que les spectres d'absorption du méthylène-camphre et du benzylidène-camphre, dans lesquels les polarités sont probablement concordantes, contiennent une bande d'absorption de la même longueur d'onde que le camphre, mais de beaucoup plus grande intensité, tandis que la camphre-quinone avec ses polarités discordantes donne une bande d'absorption de la même intensité que le camphre, mais de longueur d'onde beaucoup plus grande [1] :

$C^8H^{14}\begin{matrix} \diagup CH^2 \\ \vert \\ \diagdown CO \end{matrix}$	$C^8H^{14}\begin{matrix} \diagup C : CH^2 \\ \vert \\ \diagdown C : O \end{matrix}$	$C^8H^{14}\begin{matrix} \diagup C : CHPh \\ \vert \\ \diagdown C : O \end{matrix}$	$C^8H^{14}\begin{matrix} \diagup C . O \\ \vert \\ \diagdown C : O \end{matrix}$
$\lambda = 2880$	$\lambda = 2900$	$\lambda = 2900$	$\lambda = 4650$
$\log \varepsilon = 1,5$	$\log \varepsilon = 2,8$	$\log \varepsilon = 4,3$	$\log \varepsilon = 1,5$

b. Propriétés des ions multipolaires. — Lorsqu'une liaison simple est ionisée dans un composé non saturé (par exemple par la séparation d'un proton ou par la formation d'un sel sodique), on peut supposer que la double liaison adjacente tendra à s'ioniser, si possible, de manière à produire des polarités concordantes tout

---

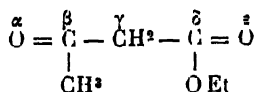
(1) LOWRY and FRENCH, *J. C. S*, t. 125, 1924, p 1921.

comme le font les doubles liaisons d'un composé conjugué. Le dérivé sodé de l'éther acéto-acétique peut, en conséquence, être formulé comme suit :

$$\left.\begin{array}{l} CH^3.CO\ .\ CH^2\ .\ CO\ OC^2H^5 \\ \text{ou}\quad CH^3.C(OH):CH.CO\ OC^2H^5 \end{array}\right\rangle \rightarrow \overset{+}{Na}\overset{\alpha}{\bar{O}} - \overset{\beta}{\overset{+}{\underset{\substack{|\\CH^3}}{C}}} - \overset{\gamma}{\overline{CH}} - \overset{\delta}{\overset{+}{\underset{\substack{|\\OC^2H^5}}{C}}} - \overset{\varepsilon}{\bar{O}}$$

Comme dans tous les cas de cette espèce des charges électriques semblables sont développées sur des atomes qui alternent, il est clair : 1° qu'un proton chargé positivement migrant à partir de la position α et laissant derrière lui une charge négative, ne peut se fixer lui-même qu'à un autre atome chargé négativement, et 2° que celui-ci se trouvera uniquement dans les positions γ, ε, etc., pourvu que les polarités soient toutes concordantes. Les mêmes considérations doivent s'appliquer à la migration de tous les autres ions, soit qu'ils voyagent avec une charge positive, comme le proton de l'éther acéto-acétique, ou avec une charge négative comme le groupe hydroxyle de la cotarnine (p. 151). Ainsi la règle $\alpha\gamma$ de transformation isomérique trouve une explication simple et claire dans l'alternance de polarité de l'ion résiduel.

12. *Exemples de la règle $\alpha\gamma$.* — Trois types principaux de transformation isomérique, dans lesquels la règle $\alpha\gamma$ s'applique, peuvent être considérés, à savoir :

a. Transformations prototropiques simples. — Puisqu'un proton peut uniquement s'attacher aux pôles alternants chargés négativement d'un ion multipolaire, il est clair que la migration du proton dans un composé prototropique doit avoir lieu normalement de la position α vers les positions γ et ε. Ainsi, dans le cas de l'acéto-acétate d'éthyle, la cétone est l'hydrure γ et les deux énols possibles sont les hydrures α et ε :

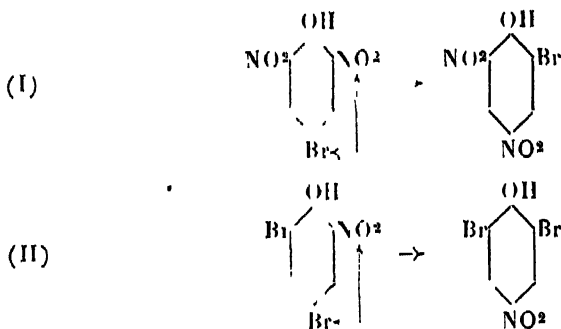
$$\overset{\alpha}{O} = \overset{\beta}{\underset{\substack{|\\CH^3}}{C}} - \overset{\gamma}{C}H^2 - \overset{\delta}{\underset{\substack{|\\OEt}}{C}} = \overset{\varepsilon}{O}$$

La même règle paraît applicable à toutes les autres transformations prototropiques simples, excepté celles qui sont régies par la règle $\alpha\beta$ (*voir* plus loin). Bien plus, quand elle s'applique,

nets de changements ionotropiques doubles, mais comme la transformation est empêchée lorsque l'hydrogène de l'hydroxyle des phénols est remplacé par de l'éthyle, il paraît presque certain *que l'échange du brome et de NO^2 n'est pas une permutation directe des deux ions, mais qu'elle comporte une double permutation de ces ions avec l'hydrogène de la chaîne latérale comme plus haut* (*en b*).

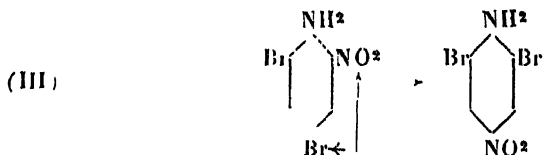
(I)

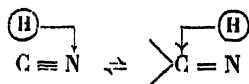
OH, NO^2, NO^2, Br → OH, NO^2, Br, NO^2

(II)

OH, Br, NO^2, Br → OH, Br, Br, NO^2

Un échange analogue a lieu lorsque la 4.6-dibromo-2-nitraniline (III) est traitée par les acides chlorhydrique ou sulfurique concentrés (1), mais aucune de ces transformations ne se produit lorsque le brome est remplacé par le chlore.

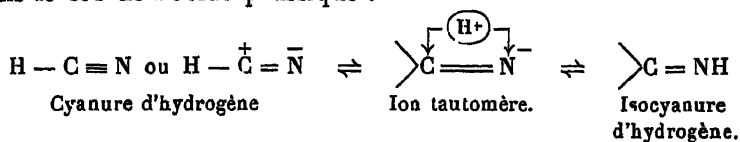
(III)

NH^2, Br, NO^2, Br → NH^2, Br, Br, NO^2

13. *La règle αβ de Lapworth sur la transformation isomérique.* — Outre de la règle αγ formulée plus haut, Lapwortha a proposé une règle αβ pour les *transformations isomériques dans lesquelles les valences des atomes aussi bien que la nature des liens entre ceux-ci sont modifiées.* Ainsi, dans le cas de l'acide prussique, la migration d'un proton du carbone vers l'azote ou *vice versa* peut être représentée comme suit :

$$\text{(H)}\,C \equiv N \rightleftharpoons\ >C = N\,\text{(H)}$$

(1) ORTON et PEARSON, *J. C. S.*, t. 93, 1908, p. 725.

Ce type de transformation paraît dépendre du transfert réversible d'un proton à partir *d'un atome chargé négativement vers un atome neutre mais non saturé.* Ceci peut être expliqué comme suit dans le cas de l'acide prussique :

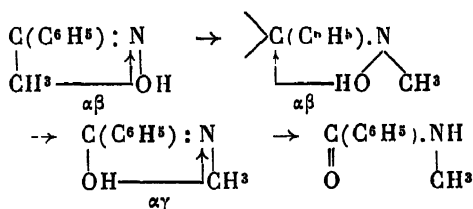
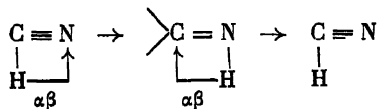
$$H-C\equiv N \text{ ou } H-\overset{+}{C}=\overset{-}{N} \quad \rightleftharpoons \quad >\overset{(H^+)}{C=\!=\!=N^-} \quad \rightleftharpoons \quad >C=NH$$

Cyanure d'hydrogène — Ion tautomère. — Isocyanure d'hydrogène.

Lapworth considère la transposition de Beckmann comme un échange de radicaux conformément à la règle $\alpha\beta$, c'est-à-dire comme un double changement ionotropique du même type que la simple transformation prototropique de l'acide prussique, exactement comme les changements isomériques dans la série benzénique peuvent être formulés comme des changements ionotropiques doubles (ou ionotropique et prototropique) du même type que le simple changement prototropique des isomères céto-énoliques. La transposition de Beckmann dans l'oxime de l'acétophénone peut donc être représentée parallèlement à la transformation isomérique de l'acide prussique de la façon suivante :

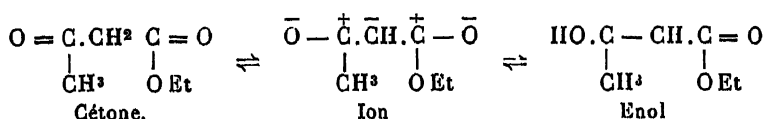
$$\begin{array}{l} C(C^6H^5):N \\ | \qquad\quad \uparrow| \\ CH^3 \text{———} OH \\ \quad \alpha\beta \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} >C(C^6H^5).N \\ \uparrow \qquad\quad / \ \backslash \\ \text{└——} HO \quad CH^3 \\ \quad \alpha\beta \end{array}$$

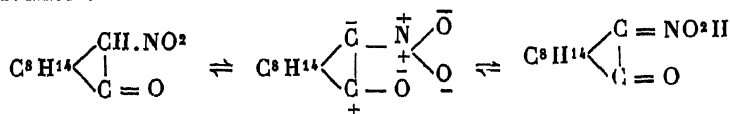
$$\rightarrow \begin{array}{l} C(C^6H^5):N \\ | \qquad\quad \uparrow| \\ OH \text{———} CH^3 \\ \qquad \alpha\gamma \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C(C^6H^5).NH \\ \| \qquad\qquad | \\ O \qquad\quad CH^3 \end{array}$$

Comparez :

$$\begin{array}{l} C\equiv N \\ | \quad \uparrow \\ H\text{—┘} \\ \ \alpha\beta \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} >C=N \\ \uparrow \quad | \\ \text{└—}H \\ \ \alpha\beta \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C\equiv N \\ | \\ H \end{array}$$

Dans cette action une migration $\alpha\beta$ de CH^3 et OH est suivie d'une migration $\alpha\gamma$ d'un proton. L'analogie des deux premières migrations avec le changement prototropique de l'acide prussique fait certes paraître la transposition de Beckmann moins anormale; mais un examen plus approfondi paraît encore nécessaire avant que l'aisance exceptionnelle du déplacement des groupes alkyles dans cette réaction et dans d'autres analogues puisse être expliquée.

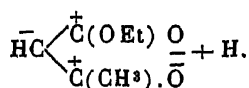
14. *Mécanisme de la transformation prototropique.* — *a.* Le détachement d'un atome d'hydrogène mobile d'un composé prototropique sous la forme d'un proton convertit nécessairement le restant de la molécule en un ion chargé négativement. On pourrait supposer que chaque hydrure isomérique peut donner naissance à un ion différent, mais ceci n'est pas nécessaire puisqu'il apparaît généralement que les *ions deviennent identiques lorsqu'ils sont complètement activés.* Ce sont, par conséquent, les ions et non leurs hydrures qui sont tautomères ([1]). D'après cette manière de voir, l'ion multipolaire de l'acéto-acétate d'éthyle peut être représenté comme produisant soit une cétone, soit un énol ([2]) comme suit :

$$\underset{\text{Cétone.}}{O = \underset{|\atop CH^3}{C}.CH^2\,\underset{|\atop OEt}{C} = O} \rightleftharpoons \underset{\text{Ion}}{\bar{O} - \underset{|\atop CH^3}{\overset{+}{C}}.\overline{C}H.\underset{|\atop OEt}{\overset{+}{C}} - \bar{O}} \rightleftharpoons \underset{\text{Enol}}{HO.\underset{|\atop CH^3}{C} - CH.\underset{|\atop OEt}{C} = O}$$

Quoi qu'il en soit, c'est un fait remarquable que même cette simple action puisse être empêchée en opérant dans des conditions « aseptiques » ([3]) si bien qu'un certain mécanisme paraît évidemment nécessaire pour déclencher la transformation prototropique. Dans le cas analogue du nitrocamphre, la transformation isomérique réversible peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} CH.NO^2 \\ | \\ C = O \end{array} \right. \rightleftharpoons C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} \bar{C} - \overset{+}{N}\left\langle \begin{array}{l}\bar{O} \\ \overset{+}{\bar{}}\ \ O^{-}\end{array}\right. \\ | \\ \underset{+}{C} - \bar{O} \end{array} \right. \rightleftharpoons C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} C = NO^2H \\ | \\ C = O \end{array} \right.$$

Puisque les deux isomères sont optiquement actifs et ont des

([1]) « Non isomères mais identiques », § 8, 2°.

([2]) Dans le but d'expliquer que l'on connaît seulement une forme énolique dans ce cas-ci et certains analogues, on peut supposer que l'hydrogène de l'énol est attaché simultanément aux deux oxygènes [Lowry et Burgess, *La coordination de l'hydrogène* (*J. C. S.*, t. 123, 1923, p. 2111)].

$$\bar{H}C\left\langle \begin{array}{l} \overset{+}{C}(OEt)\ \underset{-}{O} \\ \overset{+}{C}(CH^3).\bar{O} \end{array} \right. + H.$$

([3]) K. Meyer., *Ber*, t. 53, 1920, p. 1410.

pouvoirs rotatoires très différents, cette transformation isomérique est accompagnée de mutarotation ([1]). Elle peut, toutefois, être encore empêchée en opérant dans des dissolvants inertes tels que le chloroforme ou le benzène ([2]) spécialement en présence d'une trace de chlorure de carbonyle destiné à éliminer les bases ([2]), de telle façon qu'un mécanisme défini doit être une fois de plus invoqué.

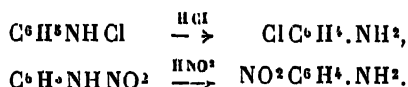
b. Les deux transformations isomériques décrites plus haut dépendent toutes deux du transfert d'un proton et impliquent donc : 1° le départ d'un proton d'une partie de la molécule, et 2° l'addition d'un proton à une autre partie. Dans la plupart des cas de ce type, les catalyseurs les plus efficaces sont les bases; les acides le sont moins et l'eau moins encore. L'efficacité des bases peut être attribuée à leur aptitude à réaliser l'enlèvement d'un proton non seulement à un acide fort, mais aussi à des hydrures relativement inertes, en établissant ainsi un processus réversible de formation d'ion. Réciproquement l'efficacité d'un acide dépend de son aptitude à effectuer l'addition réversible d'un proton à l'ion organique. L'efficacité d'une base vis-à-vis de l'enlèvement d'un proton est, aussi en conséquence, une mesure de son inaptitude à permettre le retour d'un proton sur l'ion organique; et de même, l'efficacité d'un acide vis-à-vis de l'addition d'un proton à cet ion est aussi une mesure de sa puissance de résistance à l'enlèvement d'un proton à la molécule, puisque les acides forts diminuent toujours la dissociation d'hydrures acidiques plus faibles. Il y a donc de bonnes raisons théoriques pour prévoir que les acides et les bases seront plus efficaces *en présence d'eau*, puisque ce solvant est également prêt à céder un proton à l'ion du composé organique lorsqu'il agit de concert avec un catalyseur basique ou à accepter un proton de la molécule organique lorsqu'il agit de concert avec un acide. D'ailleurs, vu son caractère amphotère, l'eau, agissant seule, peut être parfois un catalyseur plus efficace qu'une base faible telle que la pyridine ou qu'un acide faible comme le crésol.

([1]) Lowry, *J. C. S.*, t. 75, 1899, p. 211.
([2]) Lowry, *J. C. S.*, t. 93, 1908, p. 119.

c. La nécessité d'employer un catalyseur pour obtenir la migration d'un proton d'un point de la molécule vers un autre est due probablement à la difficulté de séparer un proton à l'état libre. Ainsi, dans le cas de la solution aqueuse d'un acide, on a évalué à 262 000 calories-grammes la quantité d'énergie nécessaire pour produire un ion d'hydrogène non hydraté à partir d'un ion d'hydrogène hydraté ([1]).

15. *Le mécanisme de la transformation ionotropique :*

a. Catalyse au moyen d'acides. — Alors que la transformation prototropique est ordinairement provoquée de façon plus effective par les catalyseurs basiques, lesquels sont beaucoup plus efficaces que les acides, il est remarquable que les transformations ionotropiques soient généralement provoquées uniquement par les acides et soient suspendues complètement en milieu neutre ou alcalin Ainsi, la phénylchloramine C^6H^5NHCl est stable en présence d'alcalis, mais subit un changement isomérique en présence d'acides. Orton a montré que toutes les fois que sont réalisées les conditions dans lesquelles le changement isomérique de ce corps peut se produire, de l'acide chlorhydrique peut être décelé dans la solution ([2]) De même, les changements isomériques des nitroamines se poursuivent toujours en présence d'acide nitreux ([3]). Il est, par conséquent, raisonnable de conclure que le catalyseur actif dans l'échange des radicaux H et X entre la chaîne latérale et l'anneau est généralement l'acide HX :

$$C^6H^5NHCl \xrightarrow{HCl} ClC^6H^4.NH^2,$$
$$C^6H^5NHNO^2 \xrightarrow{HNO^2} NO^2C^6H^4.NH^2.$$

b. Électrolyse du catalyseur. — Ce groupe de transformations peut être interprété comme je le suggérais en 1909 ([4]), en suppo-

---

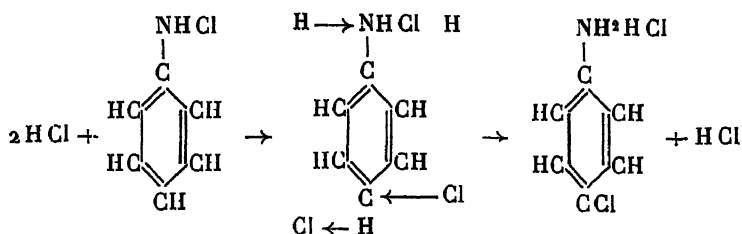
([1]) FAJANS, *Ber. Phys. Ges.*, t. 21, 1919, p. 709.

([2]) « L'acide chlorhydrique est ici l'unique catalyseur. Les acides fluorhydrique, sulfurique, etc. n'ont pas d'action; l'acide chlorhydrique peut toujours être décelé quand une transformation commence en présence de ces acides. Le chlore et le brome sont sans effet jusqu'à ce que de l'acide chlorhydrique soit formé » (ORTON, *Brit. Assoc. Report.* Winnipeg, 1909, p. 148).

([3]) ORTON, *B. A. Report*, Dublin, 1908, p. 115; Winnipeg, 1909, p. 147.

([4]) *Science progress*, t. 3, 1909, p. 219 et 223.

sant que le catalyseur est électrolysé pendant la transformation isomérique, les deux pôles entre lesquels l'électrolyse aurait lieu étant : 1° le substituant dans la chaîne latérale. et 2° l'hydrogène qui est déplacé du noyau. Cette manière d'interpréter le mécanisme de la réaction peut être illustrée par le schéma suivant :

```
               NHCl            H ——> NHCl   H            NH²HCl
                |                     |                     |
                C                     C                     C
              /   \                 /   \                 /   \
           HC       CH           HC       CH           HC       CH
2HCl +      |       ||     ->     |       ||     ->     |       ||     + HCl
           HC       CH           HC       CH           HC       CH
              \   /                 \   /                 \   /
               CH                     C <—— Cl             CCl
                                 Cl <— H
```

Le chlore de la chaîne latérale agit, dans cette représentation, comme dépolarisant vis-à-vis de l'hydrogène électrolytique tandis qu'un second atome d'hydrogène s'additionne au radical dont le chlore est enlevé [1] ; réciproquement, l'hydrogène en position para est représenté comme dépolarisant le chlore électrolytique dont un second atome s'introduit dans la molécule, à la place d'où l'hydrogène a été enlevé.

c. *Fermeture du circuit électrolytique.* — Ce schéma est incomplet en ce qu'il ne prévoit aucun moyen de neutralisation des charges électriques libérées aux deux pôles, à savoir un excédent de deux électrons en position para et un déficit de deux électrons en chaîne latérale Dans la plupart des cas, l'interposition d'un métal en ce point du circuit électrique permet au courant de circuler entre les deux pôles et de décharger ainsi les ions; mais le noyau benzénique ne peut être considéré comme un « conducteur métallique » dans le sens habituel, et dans le cours ordinaire des choses il serait déraisonnable de s'attendre à ce qu'un hydrocarbure remplisse cette fonction.

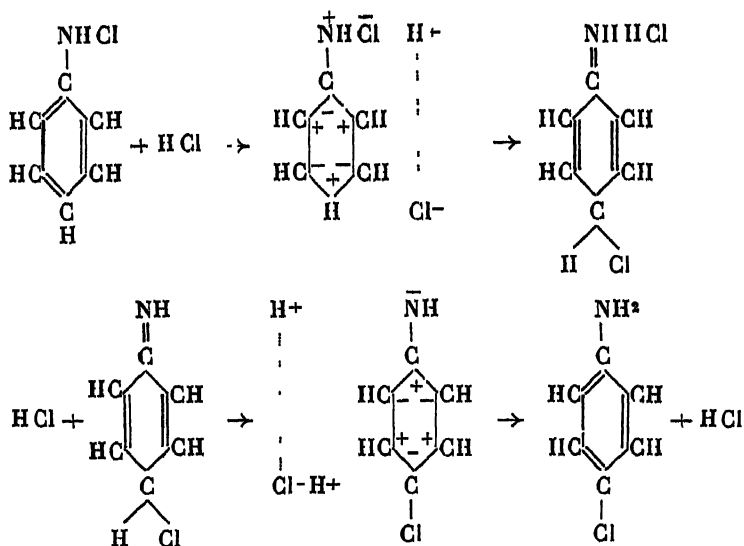
Cependant, si nous considérons les doubles liaisons comme

---

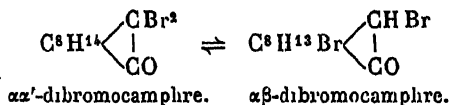
(1) Puisque la chloraniline est une base faible, l'acide chlorhydrique formé à ce point peut être retenu à l'état de sel par le groupement aminé ; donc l'ionisation du groupe >NCl convertit l'atome de chlore en un ion chlore chargé négativement, mais sans l'écarter complètement de l'influence de l'ion phénylammonium, positivement chargé.

ionisées, d'abord dans un sens et puis dans l'autre, il est possible de s'expliquer la décharge des ions sans faire aucune nouvelle hypothèse quant aux propriétés électriques du noyau aromatique. La transformation isomérique de la phénylchloramine peut, par exemple, être formulée en deux phases comme suit :

```
   NHCl                  + -                            
    |                    NH Cl   H+                NH HCl
    C                    |       :                   ‖
  //  \                  C       :                   C
HC     CH               / \      :                 /   \
 |     ‖    + HCl  ->  HC(- +)CH :       ->      HC     CH
HC     CH              HC(- +)CH :               ‖      ‖
  \\  /                  \ /     :               HC     CH
    C                     H      Cl-               \   /
    H                                                C
                                                    / \
                                                   H   Cl

         NH        H+        -                NH2
         ‖         :         NH               |
         C         :         |                C
       /   \       :         C              //  \
     HC     CH     :       /(+)\           HC     CH
HCl +‖      ‖   -> :     HC(- -)CH   ->    |      ‖    + HCl
     HC     CH     :     HC(+ +)CH         HC     CH
       \   /       :       \(-)/            \\  /
         C       Cl-H+       C                C
        / \                  |                |
       H   Cl                Cl               Cl
```

Le renversement du signe électrique des atomes de carbone du noyau ([1]), donné dans ce schéma, paraît être essentiel pour la fermeture du circuit électrique. Lorsque ce mécanisme ne peut être utilisé (par exemple, dans des composés saturés), l'isomérisation est rendue extrêmement difficile comme dans le cas des dibromocamphres

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CBr^2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \rightleftharpoons C^8H^{13}Br\left\langle\begin{matrix} CHBr \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

αα'-dibromocamphre. αβ-dibromocamphre.

où la transformation a lieu seulement lorsque le composé est chauffé en tube scellé avec du brome et de l'acide bromhydrique,

---

([1]) Les charges électriques réelles données dans ces formules ne doivent pas être confondues avec les « polarités » qui sont parfois employées pour indiquer l'emplacement final d'un substituant, sans considération pour les étapes intermédiaires par lesquelles finalement il atteint cette position.

c'est-à-dire dans des conditions qui permettent à la fois la bromuration par Br^2 et la réduction par HBr [1]. En général, il semble que la facilité avec laquelle les transformations chimiques et spécialement les isomérisations intéressant des atomes éloignés se produisent chez les composés aromatiques peut être attribuée à cette circonstance que les systèmes conjugués sont aptes à conduire des charges électriques de l'une des extrémités du système vers l'autre, sans aucune migration simultanée des atomes intermédiaires, c'est-à-dire par un processus analogue à la conduction métallique et non à la conductivité électrolytique; ces systèmes sont dès lors capables de jouer le rôle du métal dans une batterie. L'existence de ces charges électriques rendra compte également de la migration dans la phénylchloramine de l'halogène vers l'atome de carbone en position para et non vers celui en méta, puisque au moment critique ce dernier atome porte une charge de signe défavorable.

QUATRIÈME PARTIE

Inversion optique.

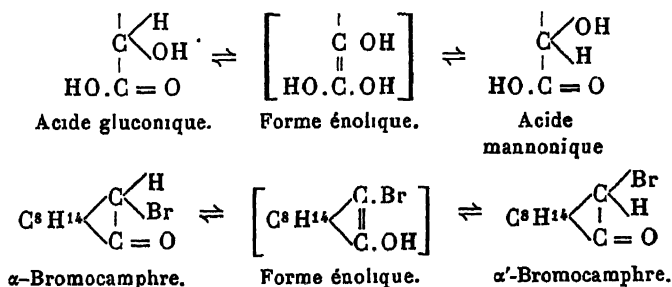
16. *La prototropie, cause de l'inversion optique et des transformations stéréoisomériques.* — Une migration apparente d'autres radicaux peut souvent être ramenée *à une double transformation prototropique*. Ainsi, la stéréoisomérisation des acides gluconique et mannonique, ou des α et α' bromocamphres, peut être expliquée par deux transformations prototropiques successives comme suit :

$$\begin{matrix} | \\ C\begin{smallmatrix}H \\ OH\end{smallmatrix} \\ | \\ HO.C=O \end{matrix} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} | \\ C\ OH \\ \| \\ HO.C.OH \end{matrix}\right] \rightleftharpoons \begin{matrix} | \\ C\begin{smallmatrix}OH \\ H\end{smallmatrix} \\ | \\ HO.C=O \end{matrix}$$

Acide gluconique. Forme énolique. Acide mannonique

$$C^8H^{14}\begin{cases} C\begin{smallmatrix}H \\ Br\end{smallmatrix} \\ | \\ C=O \end{cases} \rightleftharpoons \left[C^8H^{14}\begin{cases} C.Br \\ \| \\ C.OH \end{cases}\right] \rightleftharpoons C^8H^{14}\begin{cases} C\begin{smallmatrix}Br \\ H\end{smallmatrix} \\ | \\ C=O \end{cases}$$

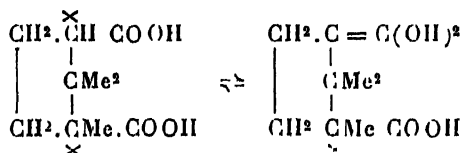
α-Bromocamphre. Forme énolique. α'-Bromocamphre.

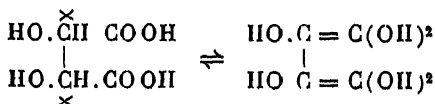
---

[1] Il n'y a pas de changement isomérique pour l'α-monobromocamphre, qui n'est pas réduit facilement comme l'$\alpha\alpha'$-dibromocamphre.

Dans de tels cas où les produits intermédiaires peuvent être formulés comme des isomères énoliques, il n'est évidemment pas nécessaire de postuler une ionisation ou une migration quelconque des radicaux hydroxyles ou du brome puisque la double migration d'un proton est suffisante pour rendre compte des changements observés.

Un mécanisme de ce genre peut être utilisé pour expliquer un grand nombre d'autres cas d'inversion, dans lesquels les groupes attachés au même carbone sont interchangés. Ainsi, lorsque l'acide camphorique est chauffé avec de l'eau ou avec un mélange d'acides acétique et chlorhydrique, l'*un* de ses deux atomes asymétriques est inversé, mais l'autre ne l'est pas; ceci indique que l'atome d'hydrogène joue un rôle essentiel dans cette inversion ([1]).

Cette action peut donc être représentée par le schéma suivant dans lequel l'asymétrie du carbone inférieur est préservée d'un bout à l'autre de la transformation tandis que le carbone supérieur est inverti en devenant énolique :

$$\begin{array}{l} CH^2.\overset{\times}{C}H\ COOH \\ \quad\ \ | \\ \quad CMe^2 \\ \quad\ \ | \\ CH^2.\underset{\times}{C}Me.COOH \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH^2.C = C(OH)^2 \\ \quad\ \ | \\ \quad CMe^2 \\ \quad\ \ | \\ CH^2\ CMe\ COOH \end{array}$$

Dans le cas de l'acide camphorique, le produit formé est un stéréoisomère dont les deux groupements carboxyles sont de part et d'autre du plan de l'anneau; mais dans les composés contenant uniquement un atome de carbone asymétrique, ou dans lesquels les deux atomes asymétriques peuvent être invertis à la fois, il doit se produire une perte complète de l'activité optique, puisque l'équilibre peut être atteint seulement lorsque les formes *d* et *l* sont présentes en proportions égales. Ainsi l'inversion de l'acide tartrique peut être représentée par le schéma suivant, dans lequel un atome de carbone asymétrique d'abord, puis le second sont racémisés par l'énolisation des groupes carboxyles adjacents :

$$\begin{array}{l} HO.\overset{\times}{C}H\ COOH \\ \quad\ \ | \\ HO.\underset{\times}{C}H.COOH \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} HO.C = C(OH)^2 \\ \quad\ \ | \\ HO\ C = C(OH)^2 \end{array}$$

([1]) LAPWORTH, *B. A. Report*, Bradford, 1900, p. 307.

Si dans chaque molécule un atome de carbone asymétrique seulement a été inverti (comme dans le cas de l'acide camphorique), le produit sera l'acide *méso*-tartrique; mais si les deux sont invertis, de l'acide racémique sera formé. Le produit final dans ce cas sera évidemment un mélange en équilibre d'acide mésotartrique inactif et d'acide racémique. Les mesures d'Holleman [1] montrent que les conditions finales de l'équilibre sont les suivantes :

	d.	Méso.	*l*
En présence de HCl à 140°.......	17	66	17
En présence d'alcalis..	38	24	38

Puisque l'inversion optique s'observe le plus fréquemment chez des composés contenant un *atome de carbone asymétrique qui perdrait son asymétrie par le transfert réversible d'un proton à un groupe contigu non saturé,* nous pouvons conclure qu'une transformation prototropique double du type décrit plus haut est la méthode la plus commune de racémisation des composés carbonés, bien que l'on connaisse d'autres mécanismes possibles pour cette transformation (*cf.* plus loin, § 19).

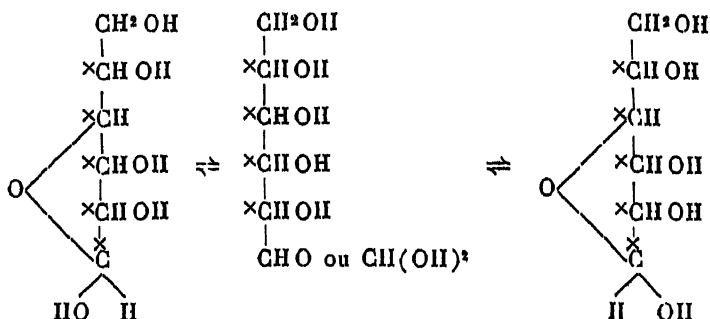
17. *La mutarotation du glucose.* — Un autre cas de transformation isomérique dans lequel l'inversion optique paraît dépendre de la double migration d'un proton est fourni par la mutarotation des sucres réducteurs. Celle-ci est, en général, attribuée aujourd'hui au développement d'une condition d'isomérie dynamique entre deux formes des oxydiques stéréoisomères du sucre, correspondant dans le cas du glucose aux α et β glucosides [2]. Pourtant, puisque l'inversion d'un groupe CHOH dans les séries des sucres ne peut être attribuée à la simple agitation thermique, on a suggéré en 1903 [3] que la transformation isomérique se réalise par l'intermédiaire de la forme aldéhydique du sucre ou de son hydrate. L'un et l'autre de ces composés remplirait également bien la condition que l'atome de carbone terminal n'y resterait pas asymétrique dans la phase intermédiaire. La réaction pourrait donc être

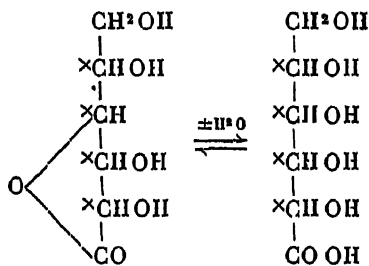
(1) *Rec. Trav. chim.*, t. 17, 1898, p. 66.

(2) E.-F. Armstrong, *J. C. S.*, t. 83, 1903, p. 1305. — Lowry, *J. C S.*, t. 83, 1903, p. 1316.

(3) Lowry, *loc. cit.*

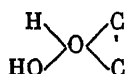
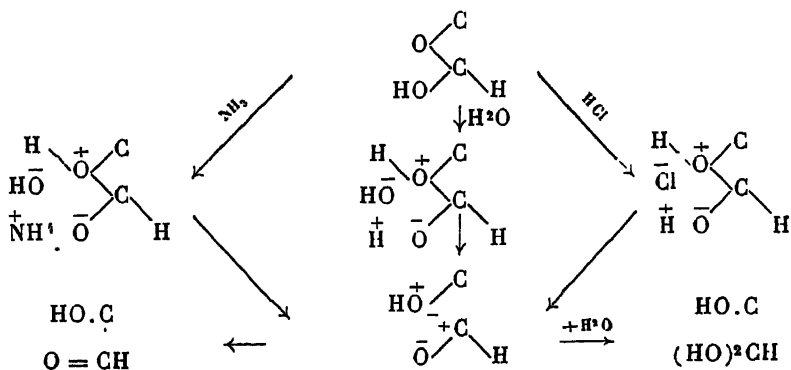
formulée comme suit :

```
        CH²OH          CH²OH                     CH²OH
         |              |                         |
        ×CH OH         ×CH OH                    ×CH OH
         |              |                         |
        ×CH            ×CH OH                    ×CH
       / |              |                       / |
      /  ×CH OH   ⇌    ×CH OH         ⇌        /  ×CH OH
    O<   |              |                    O<   |
      \  ×CH OH        ×CH OH                  \  ×CH OH
       \ |              |                       \ |
        ×C             CHO ou CH(OH)²            ×C
        / \                                      / \
     HO    H                                    H   OH
```

Cette action diffère de la transformation prototropique discutée dans les paragraphes 9 et 10 en ce qu'elle implique l'ouverture de l'anneau et, par conséquent, la rupture d'une liaison en plus de la translation d'un proton. La formation de l'aldéhyde intermédiaire est donc analogue à certains points de vue à l'hydrolyse d'un éther, comme dans le cas de l'acide gluconique, où l'éthérification et l'hydrolyse, en fait, la formation réversible d'une lactone, sont accompagnées de mutarotation (1) :

```
          CH²OH             CH²OH
           |                 |
          ×CH OH            ×CH OH
           |                 |
          ×CH     ±H²O      ×CH OH
         / |      ⇌          |
        /  ×CH OH           ×CH OH
      O<   |                 |
        \  ×CH OH           ×CH OH
         \ |                 |
          CO                CO OH
```

Les formes α et β du glucose peuvent être considérées comme des produits de réduction de la lactone gluconique, dans lesquels un nouvel atome de carbone asymétrique a été créé par la transformation de CO en CH OH. La transformation à laquelle est attribuée la mutarotation des sucres peut, dans ce cas, être considérée comme comportant une rupture analogue d'une liaison carbone oxygène, accompagnée par une distribution exactement semblable d'atomes d'oxygène acides et basiques de chaque côté de la liaison à rompre, de telle façon que nous ne serons pas sur-

(1) Fischer, *Ber.*, t. 23, 1893, p. 2326.

pris de trouver cette réaction catalysée à la fois par les acides et par les alcalis. Ainsi, dans le cas du glucose, nous pouvons assigner des fonctions acides à l'atome d'*hydrogène* du groupe terminal $\overset{O\diagdown}{C-}CHOH$ puisque celui-ci est facilement déplacé par des radicaux alkyles, par exemple dans la formation des glucosides. D'autre part, l'oxygène oxydique $\overset{C\diagdown}{C-}O$ peut être regardé comme possédant des propriétés basiques, semblables à celles qui rendent l'éther méthylique apte à former un chlorhydrate. Il est, en fait, possible d'isoler comme premier produit de l'action de l'eau sur l'α-glucose, un hydrate cristallin, lequel ne peut être l'hydrate d'aldéhyde comme Hudson l'a suggéré (1) puisqu'il accuse la même mutarotation que l'α-glucose (2); aussi a-t-il été formulé par Armstrong (3) comme un hydroxyde d'oxonium

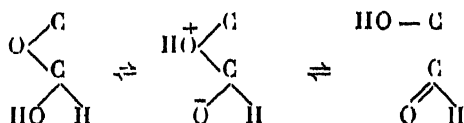
$$\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup C \\ & O & \vdots \\ HO \diagup & & \diagdown C \end{matrix}$$

La catalyse de la transformation isomérique de l'α-glucose par l'ammoniaque, par l'eau et par l'acide chlorhydrique peut dès lors être représentée à peu près de la même manière que l'hydrolyse d'un éther (§ 5), par le schéma suivant (4) :

(1) *J. A. C. S.*, t. 31, 1909, p. 67.

(2) Lowry, *J. C. S.*, t. 85, 1904, p. 1567. — *Cf.* Riiber, *Ber.*, t. 56, 1923, p. 2185.

(3) *J. C. S.*, t. 83, 1903, p. 1305.

(4) Les atomes de carbone intermédiaires sont pour la commodité représentés seulement par une ligne pointillée.

Dans tous ces cas, le composé intermédiaire salifiable est la même molécule bipolaire, dont la formation et la décomposition peuvent être représentées par le schéma simplifié :

```
   /C       +  /C          HO — C
 O<         HO<
   \C   ⇌      \C     ⇌        C
   / \         / \            // \
 HO   H       O̅   H          O    H
```

Ce mécanisme ressemble à celui qui a été décrit dans le cas de l'hydrolyse en ce que : 1° le groupe HOC du produit final possède déjà des liaisons réelles dans la molécule bipolaire intermédiaire, et en ce que 2° la rupture ou l'ionisation du lien carbone-oxygène développe des charges qui conduisent à une neutralisation électrique complète de la molécule. L'action diffère toutefois de l'hydrolyse d'un éther en ce que la molécule bipolaire intermédiaire est isomère des deux formes du sucre qu'elle relie, tandis que dans l'hydrolyse d'un éther le « Zwitterion » a la même composition que l'alcool et l'acide qui sont les produits finaux de l'action, mais diffère de l'éther par l'addition des éléments d'une molécule d'eau.

18. *Influence des catalyseurs sur la mutarotation des sucres* .

a Expériences sur le glucose. — On sait depuis nombre d'années que les alcalis sont des catalyseurs puissants pour la mutarotation du glucose et d'autres sucres réducteurs [1]. Les expériences avec le glucose sont limitées, cependant, par le fait que ce sucre n'est soluble que dans un nombre limité de solvants, par exemple l'eau, l'alcool méthylique et la pyridine. Les expériences les plus intéressantes avec le glucose sont toutefois celles faites dans la pyridine comme solvant puisqu'elles ont montré que *celle-ci en l'absence d'eau* produit seulement une mutarotation lente plusieurs fois moins rapide que celle observée dans l'eau, alors que la *pyridine en présence d'eau* est un catalyseur puissant provoquant une vitesse de mutarotation plusieurs fois plus grande que l'eau pure. Il apparaît donc, d'accord avec les suggestions faites dans une pré-

---

[1] O. SULLIVAN et TOMPSON, *J. C. S*, t. 57, 1890. — LOWRY, *J. C. S*, t. 83, 1903, p. 1314.

cédente partie de ce mémoire (§ 14 *b*), qu'une base, en l'absence d'eau, peut être un catalyseur moins puissant qu'un solvant, neutre mais amphotère, tel que l'eau elle-même.

b. Expériences sur le tétraméthylglucose. — La limitation dont il est question plus haut disparaît si l'on fait usage du tétraméthylglucose [1], étant donné que ce sucre se dissout rapidement dans des solvants organiques (par exemple, il cristallise bien dans le pétrole léger). Le mécanisme de la mutarotation peut pour cette raison être étudié d'une façon bien plus efficace avec ce sucre qu'avec le glucose lui-même. Ainsi, il n'a jamais été possible d'arrêter la mutarotation du glucose de la même façon que celle du nitrocamphre, le glucose ne se dissolvant pas dans les solvants où cet arrêt a été observé. Il est inutile, par exemple, d'entreprendre de semblables expériences dans l'eau, laquelle (sauf le cas d'une pureté Bakerienne) est elle-même un puissant catalyseur; et même s'il était possible de débarrasser des dernières traces d'eau de l'alcool méthylique ou éthylique, il n'y a pas de raison de supposer que la mutarotation dans ces solvants serait nécessairement arrêtée, puisque leur caractère amphotère peut leur permettre d'exercer une action catalytique analogue à celle de l'eau, bien que seulement à un degré plus faible. D'autre part, en dissolvant le tétraméthylglucose dans du chloroforme, où une trace de phosgène avait été produite par exposition à l'air à la lumière ultraviolette, il fut possible de reproduire les conditions observées pour le nitrocamphre 25 ans auparavant, puisque le pouvoir rotatoire d'un échantillon examiné dans un tube de silice resta constant pendant une période de trois semaines, avec des fluctuations irrégulières atteignant seulement quelques centièmes de degré, alors que dans l'intervalle un échantillon de la même solution contenu dans un récipient en verre avait subi une mutarotation considérable quoique incomplète. Un fait également significatif, c'est qu'un échantillon de tétraméthylglucose dissous dans l'acétate d'éthyle montre une période d'induction pendant laquelle le pouvoir rotatoire de la solution reste constant, à $\pm 0^{\circ},02$ près, pendant environ 20 heures avant que la mutarotation commence. Une période d'induction semblable, se prolongeant seulement

---

(1) PURDIE et IRVINE, *J. C. S.*, t. 85, 1904, p. 1049.

pendant 3 heures, mais suivie d'une très rapide mutarotation, a aussi été observée dans la pyridine. Ce retard serait difficile à expliquer si l'un et l'autre de ces solvants étaient eux-mêmes des catalyseurs actifs; mais il serait tout à fait naturel si la mutarotation se poursuivait seulement après que la solution a absorbé quelque catalyseur plus actif provenant, par exemple, des parois du vase qui la contient. Ces expériences, dès lors, sont suffisantes pour montrer que *la mutarotation des sucres réducteurs n'est pas spontanée*, même en solution; elle peut être catalysée aussi bien par l'eau que par les acides ou par les bases, quoique peut-être les deux derniers types de catalyseurs n'acquièrent leur efficacité que si l'eau (ou quelque catalyseur auxiliaire semblable) se trouve également présente.

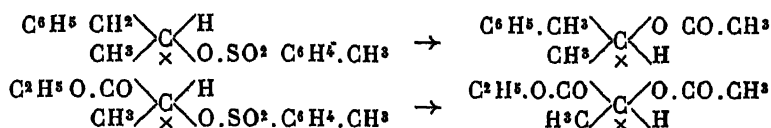
19. *L'inversion de Walden.* — *a.* Un autre exemple de réarrangement de groupes, qui ne sont pas nécessairement tous ionisés au cours de la transformation, nous est offert par l'inversion de Walden, c'est-à-dire par le changement de configuration qui se produit souvent au cours du double processus d'une substitution et de la substitution inverse tel que OH → Cl → OH ou de façon plus générale : CPQRX → CPQRY → CPQRX.

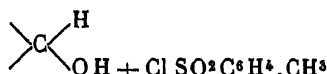
Dans tous les cas semblables, il est évident que l'une seulement des transformations peut être une substitution *directe* de radical par radical; l'autre doit être *indirecte*, c'est-à-dire accompagnée d'un changement de configuration. Il est toutefois impossible, en général, de décider quelle est l'action directe et quelle est l'indirecte; d'ailleurs, l'inversion est généralement incomplète, car il se forme une proportion considérable de composés racémiques, probablement parce que l'action directe et l'indirecte interviennent simultanément, et non par suite d'un processus indépendant « autoracémisation ». Ces deux complications n'existent pas cependant dans les récents travaux de Philips (1) et de Kenyon, Philips et Turley (2) qui ont observé une inversion quantitative lors du remplacement du radical toluène sulfonate par un radical acétate dans le groupe hydroxyle alcoolique du

(1) *J. C. S.*, t. 123, 1923, p. 44.
(2) *J. C. S.*, t. 127, 1925, p. 399.

méthylbenzylcarbinol et du lactate d'éthyle :

$$\begin{matrix} C^6H^5\,CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!\underset{\times}{C}\!<\!\begin{matrix} H \\ O.SO^2\,C^6H^4.CH^3 \end{matrix} \;\rightarrow\; \begin{matrix} C^6H^5.CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!\underset{\times}{C}\!<\!\begin{matrix} O\,CO.CH^3 \\ H \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C^2H^5\,O.CO \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!\underset{\times}{C}\!<\!\begin{matrix} H \\ O.SO^2.C^6H^4.CH^3 \end{matrix} \;\rightarrow\; \begin{matrix} C^2H^5.O.CO \\ H^3C \end{matrix}\!>\!\underset{\times}{C}\!<\!\begin{matrix} O.CO.CH^3 \\ H \end{matrix}$$

Dans ces cas, les sulfonates étaient préparés par l'action des chlorures sulfoniques sur l'alcool

$$>C\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + Cl\,SO^2C^6H^4.CH^3$$

et ils étaient formés à partir de l'alcool sans changement de configuration (aussi bien que sans changement de signe) puisque la liaison joignant l'oxygène à l'atome central n'était pas brisée; d'autre part, les acétates étaient de signe opposé et après hydrolyse donnaient l'inverse optique de l'alcool (1) qui avait servi à préparer les sulfonates, de telle façon que l'inversion optique avait évidemment eu lieu lors du déplacement de $OSO^2C^6H^4CH^3$ par $O\,CO\,CH^3$, conclusion qui, par ailleurs, reçut d'autres confirmations.

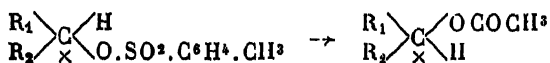
b. L'inversion de Walden a été observée d'abord chez les acides α hydroxylés contenant le groupe $R - \underset{\times}{C}HOH - COOH$ et des mécanismes variés ont été suggérés où un rôle essentiel est assigné à H, OH, CO ou même à *deux* de ces radicaux. Cependant, puisqu'une inversion de Walden a été observée par Mc Kenzie et Clough (2) pour l'acide atrolactinique $\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!\underset{\times}{C}\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$ et par Pickard et Kenyon (3), pour une longue série d'alcools secondaires, notamment pour $C^6H^{13}\,\underset{\times}{C}HOH.CH^3$, il est clair que ni le groupe carboxyle, ni l'atome d'hydrogène α ne jouent un rôle essentiel

(1) Le fait qu'il y a inversion pendant le déplacement du radical sulfonique mais qu'elle ne se produit pas pendant l'hydrolyse de l'acétate est en accord avec les vues de Ferns et Lapworth (*J. C. S.*, t. 101, 1912, p. 273, et bas du paragraphe 5), quant aux points de rupture dans les éthers sulfoniques et carboxyliques respectivement.

(2) *J. C. S.*, t. 97, 1910, p. 1016.

(3) *J. C. S.*, t. 99, 1911, p. 45.

dans l'inversion qui accompagne les transformations OH → Cl → OH ou OH → Br → OH. Deux hypothèses générales, qui échappent à ces critiques, ont toutefois été proposées pour rendre compte de l'inversion de Walden : Fischer [1], Werner [2] et Pfeiffer [3] supposent que les radicaux peuvent se repousser l'un l'autre le long de la surface d'une « sphère d'affinité » avec cette conséquence que l'inversion optique peut résulter de l'interversion de deux radicaux; par exemple, Q s'introduisant à la place de X quand celui-ci quitte la molécule, Y doit prendre la place de Q au lieu de la place laissée vacante par X. D'après cette hypothèse, il suffit qu'un radical seulement outre de X et Y joue un rôle dans cette inversion; et une étude de la littérature montre que cette manière de voir a été généralement adoptée, puisqu'il a été tacitement admis que deux des radicaux ne jouent aucun rôle dans des transformations telles que

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\times}{C} \!<\!\! \begin{matrix} H \\ O.SO^2.C^6H^4.CH^3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\times}{C} \!<\!\! \begin{matrix} OCOCH^3 \\ H \end{matrix}$$

D'autre part, Gadamer [4] a suggéré que l'inversion optique dépend d'un aplatissement du groupe CPQR lorsque X a été enlevé, suivi d'un rétablissement de la configuration tétraédrique lorsque Y se fixe sur l'autre face de ce résidu. Pour éviter la racémisation, il faut supposer que l'enlèvement de X et l'addition de Y se font simultanément et non successivement.

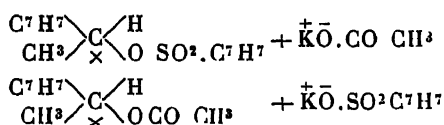
c. On peut dire tout de suite que l'explication de Fischer est tout à fait incompatible avec les vues modernes sur la valence puisqu'il admet que les quatre liaisons de l'atome de carbone, au lieu de se comporter comme des valences dirigées, ont la mobilité qui est caractéristique des ions. En outre, si les liaisons étaient réellement mobiles, la racémisation se produirait vraisemblablement plutôt que l'inversion optique. L'hypothèse de Gadamer implique aussi une rupture complète avec la conception stéréo-

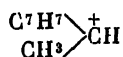
---

(1) *Ann.*, t. 381, 1911, p. 132.
(2) *Ber.*, t. 44, 1911, p. 881.
(3) *Ann.*, t. 383, 1911, p. 123.
(4) *Chem. Zeit.*, t. 36, 1912, p. 1327. — *Cf.* Frankland, *J. C. S.*, t. 103, 1913, p. 720, et Gardner. *Proc. C. S.*, t. 198, 1913.

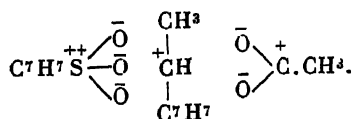
chimique de van't Hoff, rupture que rien, quant à présent, ne saurait justifier. Le travail expérimental de ces dix dernières années a cependant prouvé que l'atome de carbone n'a pas une seule, mais deux configurations stables, à savoir : 1° une configuration tétraédrique dans le diamant et tous les dérivés quadrivalents du carbone, et 2° une configuration triangulaire ou plane dans les ions de carbonium, par exemple, l'ion carbonate $\bar{O}-\overset{+}{C}\begin{smallmatrix}\diagup\bar{O}\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ dans la calcite (1) et l'ion acétate $CH^3-\overset{+}{C}\begin{smallmatrix}\diagup\bar{O}\\ \diagdown\bar{O}\end{smallmatrix}$ dans l'acétate basique de béryllium (2). De plus, il est nécessaire d'admettre que dans l'inversion de Walden, qui paraît être limitée à un *échange d'anions*, l'atome de carbone asymétrique doit prendre au moins momentanément la forme d'un cation. Ainsi, dans la réaction

$$\begin{matrix}C^7H^7\\CH^3\end{matrix}\!\!>\underset{\times}{C}\!<\!\begin{matrix}H\\O\ SO^2.C^7H^7\end{matrix} + \overset{+}{K}\bar{O}.CO\ CH^3$$

$$\begin{matrix}C^7H^7\\CH^3\end{matrix}\!\!>\underset{\times}{C}\!<\!\begin{matrix}H\\OCO\ CH^3\end{matrix} + \overset{+}{K}\bar{O}.SO^2C^7H^7$$

où deux sels de potassium ionisés subissent la double décomposition avec deux éthers, la liaison éther du sulfonate doit tôt ou tard être ionisée pour produire un ion sulfonate et l'ion carbonium

$$\begin{matrix}C^7H^7\\CH^3\end{matrix}\!\!>\overset{+}{C}H$$

lequel doit s'unir à son tour avec l'ion acétate pour produire l'éther acétique. On peut alors supposer que :

1° *Un changement de configuration conduisant à l'inversion de Walden se produira* si les deux radicaux négatifs X et Y se fixent simultanément de part et d'autre du plan qui contient le radical positif CPQR, donnant naissance à un complexe intermédiaire tel que

$$C^7H^7\overset{++}{S}\begin{matrix}\diagup\bar{O}\\-\bar{O}\\ \diagdown\bar{O}\end{matrix}\quad \begin{matrix}CH^3\\ \overset{+}{|}\\ CH\\ |\\ C^7H^7\end{matrix}\quad \begin{matrix}\bar{O}\diagdown\\ \bar{O}\diagup\end{matrix}\overset{+}{C}.CH^3.$$

(1) W.-L. Bragg, *Proc. R. S.*, A, t. 89, 1914, p. 486.

(2) Bragg et Morgan, *Proc. R. S.*, A, t. 104, 1923, p. 437.

2° *Une substitution « normale » sans changement de configuration* se produira toutes les fois qu'un anion remplacera directement l'autre *du même côté* du plan, ou lorsque la substitution a lieu par un processus qui n'entraîne pas la conversion de l'atome de carbone asymétrique en un ion chargé positivement.

3° *La racémisation se produira inévitablement* si l'ion carbonium est libéré puisque le cation planaire donnera nécessairement naissance à des quantités égales des deux antipodes optiques en reprenant la configuration tétraédrique. La racémisation partielle s'observerait aussi si la substitution directe (2°) et la substitution indirecte (1°) se produisaient comme réactions simultanées.

d. Le mécanisme suggéré ci-dessus ne nous permet pas de prédire dans un cas déterminé si le cours de la réaction donnera lieu ou non à l'inversion de Walden, mais il a le mérite de n'introduire ni d'hypothèse spéciale, ni d'hypothèse « ad hoc » car chaque étape, dans cette suite, représente un mécanisme qui a déjà été suggéré et utilisé à d'autres fins, avant d'être appliqué à l'inversion de Walden.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. LOWRY.

M. Lowry. — En présentant mon rapport, je me propose de vous expliquer, par deux ou trois exemples, comment on peut utiliser une idée aussi simple que féconde, idée que j'ai développée dans deux conférences faites à Paris l'année passée, à savoir qu'il y a deux espèces de valence et non pas une espèce seulement : *a*. Une de ces espèces correspond à la liaison non polaire ou homopolaire que Langmuir appelle « covalence ». Ce type de valence est caractérisé par le fait que les liaisons sont limitées en nombre et fixées en direction; ce sont les liaisons de la chimie organique qui nous sont familières; les liaisons limitées en nombre de Kékulé, les liaisons fixées en direction de Le Bel et van't Hoff. En effet, si l'on considère les modèles tétraédriques, on trouve que les quatre sommets d'un tétraèdre ne peuvent être ni multipliés, ni divisés, et si l'on veut changer la direction des quatre axes ternaires, tout le monde sait que Baeyer a démontré que les tensions résistent fortement à ce déplacement. De plus, on trouve que ce type de valence donne toujours des molécules et des cristaux d'une structure ouverte comme celle du diamant où l'on peut calculer que si les atomes étaient étroitement serrés, la densité serait de 8 au lieu de 3,5.

b. La seconde espèce de valence correspond à la liaison polaire ou hétéropolaire que Langmuir appelle « électrovalence ». Ce type d'union n'est pas une liaison véritable, c'est seulement une attraction électrostatique entre des ions de charges opposées. Les forces électrostatiques s'irradient également dans toutes les directions et peuvent être subdivisées à l'infini.

On trouve un modèle de cette espèce de valence dans les sphères d'affinité de Werner qui peuvent se fixer l'une à l'autre indifféremment par un point quelconque de leur surface et où le nombre de ces sphères qui peuvent s'unir est limité par les seules conditions géométriques. Cette espèce de valence donne toujours des cristaux composés d'ions étroitement serrés comme dans le sel gemme. Si l'on se demande, par exemple, pourquoi les composés A^2B

n'ont pas tous le même réseau, on peut répondre que dans la fluorine tous les atomes sont sous la forme d'ions libres et, pour cette raison, sont serrés étroitement et disposés d'après un plan très simple; le réseau et les cristaux sont caractérisés par une très grande symétrie. Dans la pyrite, au contraire, on peut penser que les atomes de soufre sont unis deux à deux par des liaisons véritables et l'on trouve que les atomes de soufre, au lieu d'être distribués uniformément, sont groupés par paires Dans le quartz, on peut penser que les atomes sont tous unis par des liaisons réelles; on sait que les atomes de silicium forment une chaîne continue en forme d'hélice et l'on suppose que les atomes d'oxygène sont unis par paires aux atomes de silicium et cela aussi par des liaisons réelles.

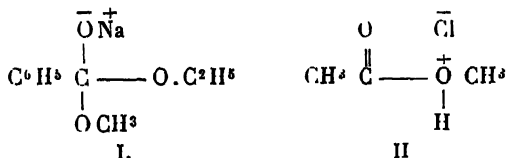
Cet après-midi, je me propose de prendre pour point de départ cette proposition que les liaisons non polaires sont toujours inactives. Lorsqu'une telle liaison vient à se rompre, au cours d'une réaction chimique, on pense que la covalence se change d'abord en électrovalence, que les deux radicaux qu'elle unit se changent en ions libres ou liés et qu'ensuite ce sont les ions ainsi produits par les molécules réagissantes qui s'unissent pour former les produits définitifs. De ce point de vue, la réactivité d'une liaison dépend uniquement de la facilité plus ou moins grande avec laquelle la covalence pourra se changer en électrovalence Je pense que mon hypothèse est peut-être trop simple et que, pour être exact, on devrait la modifier de plusieurs manières; par exemple, on peut penser que ces ions ne sont jamais complètement libres, qu'ils sont seulement des phases transitoires de la réaction, qu'ils n'existent qu'en vertu d'un circuit électrolytique et que pour cette raison on ne pourrait pas les séparer par des forces électromotrices aussi faibles que celles qui suffisent pour un électrolyte stable ordinaire comme le sel gemme. Mais je pense qu'une hypothèse, pour être utile, doit êtres imple et qu'on peut réserver toutes ces questions de détail jusqu'au moment où l'on trouvera que l'hypothèse simple a cessé d'être utile. A mon avis, ce moment n'est pas encore arrivé parce que je trouve que l'hypothèse simple est extrêmement féconde dans tous les problèmes de chimie organique auxquels je m'intéresse.

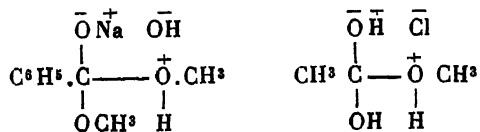
Cette notion est appliquée dans mon rapport :

1° A l'hydrolyse et à l'éthérification;
2° A la transformation isomérique.

Le problème de substitution, considéré spécialement dans les composés aromatiques, a été trouvé trop compliqué et difficile à inclure dans les limites du présent rapport.

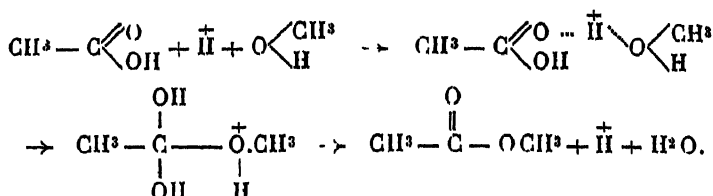
Hydrolyse. — Pour des raisons d'ordre général, on peut affirmer que les molécules réagissantes doivent venir au contact pour réagir et que cette règle s'applique également aux catalyseurs qui diffèrent des corps réagissants seulement en ceci qu'ils sont reproduits dans leur forme originale, à côté des produits de la réaction. L'hydrolyse d'un éther par les alcalis doit donc s'effectuer par formation d'un complexe tel que [éther Na OH, H^2O], puis [éther HCl H^2O], et l'éthérification par un catalyseur acide doit comprendre la formation d'un complexe [acide organique, alcool, HCl]. Un composé de benzoate d'éthyle avec le méthylate de sodium a été isolé; il peut être considéré comme un sel tel que :

$$\underset{\text{I.}}{C^6H^5\,\overset{\overset{\bar{O}\overset{+}{Na}}{|}}{\underset{\underset{O\,CH^3}{|}}{C}}\text{——}O.C^2H^5} \qquad \underset{\text{II}}{CH^3\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{——}\overset{\overset{\bar{Cl}}{}}{\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}}\,CH^3}$$

de la même manière, un composé d'addition avec un acide doit être envisagé de forme II, c'est-à-dire de celle d'un sel d'oxonium. Ces sels ont été formés en ajoutant un ion OH ou H à la molécule d'éther et en transférant leur charge à un autre atome; pour compléter le processus, il est nécessaire encore d'ajouter H ou OH de l'eau, suivant

$$C^6H^5.\overset{\overset{\bar{O}\overset{+}{Na}}{|}}{\underset{\underset{OCH^3}{|}}{C}}\text{——}\overset{\overset{\bar{OH}}{}}{\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}}.CH^3 \qquad CH^3\,\overset{\overset{\bar{O}\overset{+}{H}}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}\text{——}\overset{\overset{\bar{Cl}}{}}{\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}}\,CH^3$$

Dans chaque cas, nous avons formé un sel de la même molécule bipolaire ou ion amphotère (le Zwitterion de Biilmann). Celui-ci a la même composition que le produit final qui peut être obtenu en ionisant la liaison centrale et neutralisant ainsi les charges sur l'ion amphotère.

Éthérification. — Le processus inverse d'éthérification se développe seulement sous l'influence d'acides. On doit supposer que le proton du catalyseur acide s'ajoute tout d'abord à l'alcool, puisque celui-ci est plus basique que l'acide organique, mais qu'il donne alors lieu à coordination également avec l'oxygène de de l'acide organique :

$$CH^3-C{\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}}+\overset{+}{H}+O{\begin{smallmatrix}\nearrow CH^3\\ \searrow H\end{smallmatrix}} \rightarrow CH^3-C{\begin{smallmatrix}\nearrow O \cdots \overset{+}{H}\searrow O{\begin{smallmatrix}\nearrow CH^3\\ \searrow H\end{smallmatrix}}\\ \searrow OH\end{smallmatrix}}$$

$$\rightarrow CH^3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}.CH^3 \rightarrow CH^3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH^3+\overset{+}{H}+H^2O.$$

L'action se développe alors exactement comme l'addition de HCN à une cétone puisque le proton du catalyseur a converti l'alcool, accepteur du proton, en un ion capable de céder un proton.

Transformation isomérique. — La transformation isomérique peut comprendre : 1° le transfert d'électrons seuls; 2° le transfert d'un proton en plus du transfert d'électrons; 3° le transfert de quelques autres radicaux isolés accompagnés ou non d'un transfert de protons et d'électrons. Ces trois cas peuvent être dénommés :

1° Électrotropie;
2° Prototropie;
3° Ionotropie.

Les transformations prototropiques, qui dépendent de la présence d'un atome d'hydrogène mobile, sont d'un intérêt particulier; en effet, presque tous les cas de mutarotation, excepté ceux qui dépendent d'une hydrolyse, sont dus à la migration d'un proton avec une réaction simultanée des électrons qui forment les liaisons entre les autres atomes. Nous avons cependant trouvé récemment une espèce tout à fait nouvelle de mutarotation dans le glucinium benzoylcamphre et dans le composé aluminique correspondant. Ces cas sont remarquables en ce que :

1° Les atomes d'hydrogène mobile ont été remplacés par un métal;

2° La transformation est catalysée par le chloroforme.

Cet après-midi, je me propose de parler seulement du groupe de transformations qui dépendent de la migration d'un proton et de présenter mes conclusions sous deux titres :

a. La transformation isomérique n'est pas spontanée. — Il y a 25 ans, je montrai que la mutarotation du nitrocamphre dans le chloroforme peut parfois être arrêtée, mais peut être déclenchée par de très petites influences, telles que le transvasement de la solution d'un vase jaugé dans un tube polarimétrique en verre doux. Plus tard, Kurt Meyer a montré que les deux formes isomères de l'acétylacétate d'éthyle peuvent être séparées par distillation fractionnée dans des conditions dites aseptiques, c'est-à-dire en l'absence d'alcalis. Plus récemment, à la suite des observations d'Irvine sur l'arrêt de la mutarotation des sucres méthylés dans l'acétone, j'ai montré que la mutarotation du tétraméthylglucose peut être arrêtée dans le chloroforme, le benzène (mutarotation très lente) dans l'acétate d'éthyle et la pyridine.

b. Les transformations prototropiques, en général, sont catalysées à la fois par les acides et par les alcalis. — On peut donc conclure que le composé prototropique peut agir soit comme acide, soit comme une base, c'est-à-dire qu'il peut ou bien céder, ou bien recevoir un proton; dans la transformation isomérique, les deux peuvent se produire simultanément. La transformation peut donc avoir lieu seulement dans un milieu qui peut accepter un proton du composé prototropique ou restituer un proton à l'ion résultant Nous avons trouvé expérimentalement que la pyridine, base tertiaire, qui peut accepter, mais non céder un proton, n'est pas par elle-même un catalyseur pour la mutarotation des sucres, mais elle le devient en présence de l'eau. Il n'est cependant pas nécessaire de supposer que l'eau est toujours nécessaire; ce qui est essentiel, c'est d'avoir un dissolvant amphotère, un mélange de pyridine et de crésols, étant meilleur catalyseur que l'eau pour la mutarotation des sucres.

M. Armstrong. — Je n'approuve pas l'introduction d'une nouvelle nomenclature prétentieuse, ni de conceptions nouvelles qui sortent de la sphère d'action de la chimie, surtout quand il s'agit

de traiter un sujet où règne encore autant d'incertitudes que celui de la nature de transformations chimiques.

Tous les essais dont il a été question traitent de ce sujet ou du problème de la structure qui lui est intimement uni.

Il est clair qu'il n'y a pas d'opinion commune à ce sujet, et les chimistes n'ont sur lui aucune vue générale.

D'après moi, il est bon de commencer par l'étude des faits en suivant un plan aussi complet et aussi logique que possible et en se plaçant dès le début au point de vue de la chimie pure.

M. Swarts. — Dans mon rapport sur les relations interatomiques médiates, j'ai rencontré certaines idées de M. Lowry sur la valence, et à ce moment j'aurai l'occasion de revenir sur ce point.

Dès à présent, je me permettrai de signaler certaines difficultés que nous paraît soulever le très intéressant rapport de M. Lowry. Entre autres, en ce qui touche à l'organisation interne de la chloramine.

Si l'on admet l'interprétation de M. Lowry d'après laquelle la chloramine agirait comme un élément galvanique ne consommant pas de force électromotrice, il se produirait, selon cette interprétation, un renversement dans le signe de l'électrisation des atomes de carbone du noyau benzénique (formule superposée centrale de la première et de la deuxième ligne de la page 166).

Les molécules du type 1 et 2 doivent pouvoir se dépolariser les unes des autres au même titre que l'une d'elles peut dépolariser une molécule d'acide chlorhydrique.

Cette dépolarisation mutuelle devrait donner lieu, selon qu'elle se fait par l'une ou l'autre extrémité, soit à une semidine, soit à une benzidine. La formation de ces corps n'a jamais été observée dans la chloruration de l'aniline, et cependant, l'insolubilité des benzidines est telle qu'on les aurait retrouvées facilement.

M. Lowry. — La production de la benzidine ou de la semidine comme sous-produits de la transformation isomérique de la chloramine n'a pas été observée à ma connaissance. Les travaux recherchant ces sous-produits seraient des plus intéressants, mais il n'existe aucune raison évidente d'entrevoir leur formation si

la transformation isomérique se fait plus facilement que la condensation de deux molécules composées aromatiques avec élimination d'acide chlorhydrique pour former la benzidine ou semidine.

M. Job. — L'apparition d'un type de réaction plutôt que d'un autre peut s'interpréter par une grande différence entre les vitesses de réaction.

M. Swarts. — Les vitesses ne sont généralement pas assez différentes en chimie organique pour qu'on ne puisse retrouver les différents corps dont la formation est possible, soit que l'on opère sur des quantités suffisantes de matière (réactions de nitration, par exemple), soit que les propriétés des corps qui se forment permettent leur séparation aisée.

M. Job. — Il suffirait que le rapport des vitesses soit de 50 à 1 pour que l'on ne puisse rien déceler de la seconde réaction.

M. Swarts. — Je ne comprends pas les raisons de l'inversion du sens de la polarisation.

M. Lowry — Je suppose que l'inversion du sens de la polarisation a été imposée par ce fait que dans un processus de réduction cathodique, un atome de chlore se trouve arraché avec une charge négative, d'un composé dont le chlore se sépare ordinairement par hydrolyse avec une charge positive. En outre, la molécule est préparée à recevoir un atome de chlore en para, ce qui lui permet de se changer ensuite en une forme quinoïde instable.

M. Swarts. — Je ne crois guère à la polarisation de l'anneau benzénique, mais si on l'admet, on doit reconnaître que le chlore n'est pas capable de déterminer l'inversion; car, dans la théorie de la polarisation, le pouvoir d'orientation est lié à l'intensité de la polarisation provoquée par le substituant.

Or, l'aniline se transforme par chloruration en trichloroaniline 2, 4, 6 et non 3, 4, 5, ce qui prouverait que le NH^2 polarise plus

que le chlore, et que, par conséquent, le sens de la polarité ne peut avoir changé. Je ne suis pas convaincu que ce soit la polarisation de l'anneau qui détermine le lieu de la substitution.

Dans l'oxydation du phénol par les persulfates, Bamberger obtient de la pyrocatéchine et de l'hydroquinone, c'est-à-dire 2 OH sur deux atomes de carbone de signes contraires.

Or, d'après M. Lowry, deux substituants de même espèce tendent à se placer en méta (obtention de la résorcine à partir des acides phénolsulfoniques).

M. Lowry. — Je n'ai pas discuté dans mon rapport le mécanisme de la substitution dans les composés aromatiques et j'ai introduit des formules polaires pour ces composés dans le but de fournir un mécanisme expliquant la neutralisation des charges électriques qui seraient produites aux deux pôles par électrolyse de deux équivalents d'acide chlorhydrique entre les deux points de la molécule où l'hydrogène et le chlore s'interchangeraient. Ceci entraîne une inversion de la polarité qui a donné au système des doubles liaisons conjuguées la même propriété de la « conductivité métallique » que possède le carbone dans la formation du graphite (cette question est développée plus complètement dans une lettre récente, publiée par *Nature* sous le titre : « Graphitic Conduction in conjugated chains of carbon atoms » (mars 1925).

M. H.-E. Armstrong. — J'ai toujours pensé que dans la transformation de la phénylchloramine il y a une étape intermédiaire qui se place entre les deux molécules envisagées. D'ailleurs, je crois, en général, que nous ne sommes pas encore prêts pour appliquer les théories électroniques et propose qu'on émette un vœu invitant les chimistes à apporter des faits expérimentaux avant de les appliquer dans les théories modernes.

Je demande une définition claire des termes ion et ionisation.

Les physiciens ont créé ces termes et leur donnent un sens parfaitement clair et défini (celui d'une particule mobile et pourvue d'une charge électrique).

En chimie, au contraire, le terme ion est pris dans un sens ambigu et ne peut pas être accepté plus longtemps dans le sens choisi par Faraday, lequel, en aucune façon, n'implique l'existence de particules séparées.

M. Lowry. — Je pense que la théorie de la valence que j'ai discutée et en particulier la conception du caractère de dualité de la valence, qu'elle soit ou non d'une vérité absolue, est au moins utile. Elle a fourni beaucoup de nouvelles idées de recherches qui ont conduit à la découverte de beaucoup de faits expérimentaux nouveaux. Elle a, en fait, toutes les caractéristiques que Pasteur exigeait d'une vraie théorie puisqu'elle a prévu tout un nombre de possibilités nouvelles, spécialement dans l'étude de la mutarotation, possibilités qui ont, après coup, été prouvées expérimentalement.

M. Berthoud. — Je désire poser à M. Lowry quelques questions au sujet du principe qui est à la base de ces représentations électroniques.

M. Lowry, dit-il, admet que toutes les réactions sont précédées d'une ionisation interne ou une véritable dissociation. Je me demande s'il est vraiment possible d'interpréter toutes les réactions de cette manière, si l'on s'en tient à des cas très simples de la chimie inorganique tels que l'union de l'hydrogène et de l'iode.

D'après M. Lowry, il faudrait admettre une ionisation préalable des molécules d'hydrogène et d'iode. Si cela n'est pas tout à fait inadmissible, la réaction inverse qui est bimoléculaire et qui exige ainsi la rencontre de deux molécules soulève de plus grandes difficultés. Dans l'interprétation de M. Lowry, il faudrait admettre qu'une molécule d'acide iodhydrique donne un ion positif d'hydrogène et un ion négatif d'iode, une autre un ion positif d'iode et un ion négatif d'hydrogène. Est-il possible d'admettre ainsi une polarité renversée ?

Il me paraît donc exagéré d'admettre que toutes les réactions se produisent entre ions.

M. Lowry. — En réponse à M. Berthoud, je dirai qu'à la page 140 de mon rapport j'ai suggéré que l'ionisation des molécules réagissantes peut accompagner la transformation chimique au lieu de la précéder.

En ce qui concerne la réaction

$$H^2 + I^2 = 2HI$$

je ne connais pas les conditions dans lesquelles se fait la transformation et en particulier si la présence d'eau est essentielle pour la combinaison ainsi que pour la dissociation.

Dans un cas comme celui-ci, on devrait trouver un mécanisme où l'eau jouerait un certain rôle. Ce mécanisme serait probablement électrique, entraînant la formation d'ions au lieu de la formation d'atomes neutres, mais il n'exclut pas d'une façon absolue la possibilité d'une dissociation en ions, en particulier aux températures élevées.

M. H.-E. Armstrong. — Je demande une définition de l'ionisation.

M. Hardy. — Je suggère que la façon d'étudier les faits que préconise M. H.-E. Armstrong réside dans l'étude des différents potentiels au contact et que dans les exemples de M. Lowry il s'agirait peut-être des divers potentiels au contact des deux corps qui réagissent. Dans ces conditions, on pourrait étudier l'influence de la constitution chimique des substituants sur les divers potentiels au contact dans des systèmes tels, par exemple, que la paraffine et l'eau en couches superposées.

M. Mauguin — J'ai été vivement intéressé par le rapport de M. Lowry, je pense pourtant que ce rapport établit une opposition absolue entre les liaisons de covalence et d'électrovalence.

Il est plus probable qu'il ne s'agit en réalité que de deux types extrêmes reliés par une série de types intermédiaires. J'ai insisté, dans mon précédent rapport (avril 1922), sur certains cas où l'on peut admettre avec autant de raison que les liaisons sont du type covalence ou du type électrovalence, où probablement les deux manières de voir sont au fond équivalentes : cas du tétrachlorure de carbone CCl^4, cas des ions CO^3 ou SO^4.

Je demande, en outre, à M. Lowry de vouloir bien préciser comment il conçoit, du point de vue électronique, le passage de la molécule d'éthylène $CH^2 = CH^2$ à la molécule $\overset{+}{C}H^2 - \overset{-}{C}H^2$.

M. Bragg. — Il y a deux questions qui m'intéressent particulièrement dans le rapport de M. Lowry :

1° L'étude de la question des forces de liaison entre les atomes. Il est difficile de séparer les deux types de liaison : covalence et électrovalence. Dans un cristal tel que le chlorure de sodium, il est évident que les atomes sont ionisés. D'autre part, dans les pyrites de fer il est également clair que les deux atomes de soufre sont liés très étroitement et d'une manière tout à fait différente et qu'il y a donc une différence physique réelle entre la liaison de covalence et celle d'un composé ionisé. Que devons-nous penser des cas tels que CO^3 et SO^4? On admettra probablement, dans un cas comme celui de l'alumine Al^2O^3, qu'il s'agit d'électrovalence. Cependant il y a très peu de différence dans l'aspect des cristaux tels que l'alumine et la silice, ce dernier étant cité par M. Lowry comme exemple de liaison de covalence. L'oxygène dans des groupes tels que CO^3 et SO^4 se comporte comme si des ions négatifs entouraient un ion positif central fortement chargé comme Kossel l'a supposé à l'origine. Je n'insiste pas sur le point de vue adopté par Kossel, mais je suis d'avis que, dans la plupart des cas, cela donne l'explication la plus simple des faits. Beaucoup de cas considérés par Lowry comme exemples de covalence peuvent être également rapportés de préférence à des cas d'électrovalence.

2° Je pense qu'on ne sait pas bien ce que l'on veut dire en assignant des signes positifs et négatifs aux atomes dans les molécules complexes.

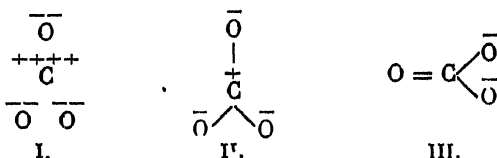
Dans les cristaux ionisés fortement symétriques, la signification de ces signes est claire, mais dans un groupe moléculaire asymétrique, nous tenons pour certain qu'il y a une forte distorsion atomique et qu'un atome peut être tellement polarisé qu'il est positif d'un côté et négatif de l'autre.

On ne peut pas imaginer chaque atome comme entouré d'un compartiment et calculer la charge totale par atome en équilibrant dans chaque compartiment les charges négatives. Toute la molécule est un arrangement complexe de noyaux et d'électrons et cette structure électronique remplit tout l'espace entre les noyaux. Nous savons que la distorsion d'une structure atomique peut être si grande dans une molécule complexe qu'il me semble qu'il ne peut y avoir aucun avantage dans une hypothèse si simple et que, d'autre part, elle peut égarer.

M. Lowry. — Je suis très content de voir soulever ces questions. Quand M. Bragg a récemment conférencié à Cambridge, le temps a fait défaut pour discuter ces questions et l'on a projeté de les débattre à Bruxelles.

Le meilleur cas pour discuter les mérites relatifs des formules de Kossel et Langmuir est celui de l'ion carbonique CO^3.

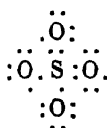
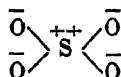
On pourrait l'écrire à la manière de Kossel comme en I ou l'on pourrait supprimer une charge négative sur chaque atome d'oxygène pour une charge positive équivalente sur le carbone, remplaçant chaque doublet par une liaison réelle. Ceci produirait un ion semi-polaire comme en II. Ou enfin, on peut encore supprimer la charge positive de l'atome de carbone et une des trois charges restant de l'atome d'oxygène pour obtenir la formule III :

```
  ‾‾           ‾
  O            O              ‾
++++           |          O = C<O
  C            +               \‾
‾‾ ‾‾          C                O
O  O         ‾/ \‾
              O   O
 I.           II.            III.
```

La formule III est difficilement acceptable car elle ne montrerait pas la symétrie ternaire que l'ion paraît posséder dans les cristaux comme ceux de la calcite et le choix doit donc se faire entre I et II.

Le fait que les oxygènes sont « limités en nombre » et placés dans des directions définies par rapport à l'atome de carbone donne à l'ion tous les caractères des complexes construits à l'aide de liaisons réelles, plutôt que par des forces électrostatiques. Le complexe serait un simple électro-ion consistant en atomes d'oxygène chargés négativement et enveloppant un atome positif.

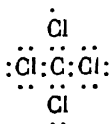
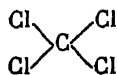
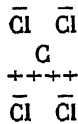
M. Swarts. — Je ne suis pas partisan de la théorie de Kossel, mais je ferai observer que lorsque M. Lowry dit que pour le carbone, outre le groupe CO^3, il pourrait tout aussi bien exister un groupe CO^4 ou CO^5, il y a lieu de rappeler que M. Mauguin a signalé, dans son rapport au premier conseil, les calculs de M. Kossel qui conduisent à admettre qu'autour de l'azote il ne peut y avoir plus de 4 ions d'hydrogène, ni plus de 6 ions de chlore autour de l'ion de platine dans les complexes de la forme Pt (Cl) *n*.

M. Lowry. — *a.* Puisque le soufre peut former un hexafluorure SF 6, il doit y avoir place pour combiner avec lui 6 atomes d'oxygène.

Le maximum de 4 atomes d'oxygène et la configuration tétraédrique de l'oxygène s'expliquent plus facilement en supposant que les 4 atomes d'oxygène sont articulés sur l'atome central de soufre par 4 valences arrangées exactement comme les 4 valences réelles d'un composé organique saturé en y ajoutant des charges électriques locales comme le représente la formule II

```
      ..
     .O:                 _       _
  .. .. ..               O\  ++  /O
 :O. S :O.               _  >S<  _
   .  .  ..              O/      \O
    :O:
     ..
     I.                      II.
```

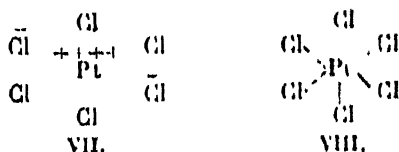
laquelle n'est que l'expression paraphrasée de la formule électronique de Langmuir (I). Elle apparaît avec raison concluante pour des complexes tels que CO^4 correspondant à SO^4; en d'autres termes, on pourrait s'attendre à obtenir des orthocarbonates stables du type $K^4 CO^4$ correspondant à l'orthocarbonate d'éthyle $C(O\,Et)^4$.

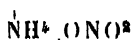
Ma propre opinion était en faveur d'une neutralisation des charges électriques sur la molécule (au repos) pour autant que cela fût compatible avec les règles de la valence et de la persistance d'un degré convenable de symétrie et je préférerais éviter l'usage de formules dans lesquelles de grandes charges électriques de signes opposés sont représentées comme persistant sans raison plausible en voisinage immédiat.

De même, je préférerais regarder le tétrachlorure de carbone comme comportant des valences réelles, c'est-à-dire des électrons partagés comme dans la formule électronique IV ou la formule conventionnelle V plutôt que comme un simple agrégat d'ions VI.

```
      .                                   _    _
      Cl                                  Cl   Cl
  .. .. ..          Cl\     /Cl              C
 :Cl:C:Cl:              >C<                ++++
  ..  ..  ..        Cl/     \Cl           _    _
      Cl                                  Cl   Cl
      ..
     IV.                V.                  VI.
```

Même dans des cas comme celui des ions des chloroplatinates, j'admettrais l'opinion de M. Sidgwick, de l'agrégation initiale des ions suivant la formule VII et suivie d'un transfert d'électrons conduisant à un système maintenu par des valences réelles comme en VIII, bien que ce mode de formation puisse être renversé dans le cas d'ions complexes moins stables :

$$\begin{array}{ccc} & Cl & \\ \bar{Cl} & \overset{+ \mid +-+}{Pt} & Cl \\ Cl & & \bar{Cl} \\ & Cl & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & Cl & \\ Cl & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \\ & Cl & \end{array}$$

VII. VIII.

b. Quant à la question d'assigner des charges électriques à des atomes individuels dans une molécule complexe, le meilleur cas à considérer est celui des acides aminés. Il est admis que le chlorure d'ammonium a la structure ionique NH^4Cl, et qu'il n'y a pas de place pour une cinquième covalence unissant le chlore à l'azote. De même, le nitrate d'ammonium se formulera

$$\overset{+}{N}H^4,ONO^2$$

puisqu'il n'y a également plus de place pour une cinquième covalence sur l'azote. Il est, par conséquent, raisonnable de supposer qu'une formation analogue de sel impliquant le transfert d'un proton pourrait se produire même si l'azote et l'oxygène étaient réunis par une chaîne de valences réelles comme dans un acide aminé

$$NH^2\ CH^2\ CH^2.CO.OH \rightarrow \overset{+}{N}H^3.CH^2\ CH^2.CO.\bar{O}.$$

Dans ce mode de représentation, les deux formules montrent l'enlèvement d'un proton au radical acide au bout d'une molécule et l'addition d'un proton au radical à l'autre bout.

Le fait qu'un tel transfert est possible peut être prouvé par le fait que 3 hydrogènes peuvent être remplacés par des groupes méthyles sur l'atome d'azote comme dans les bétaïnes

$$\overset{+}{N}(CH^3)^3.CH^2\ CH^2.CO.\bar{\bar{O}}.$$

L'omission de ces charges locales dans les formules soulève des

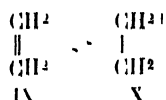
objections de deux ordres : 1° théorique, puisque la formation d'une liaison par neutralisation de ces charges l'une par l'autre comporte l'apparition d'un atome d'azote pentavalent; 2° expérimental : l'aptitude à la formation des bétaïnes ne paraissant pas dépendre de la dimension de l'anneau ou de la distance entre l'azote et les atomes d'oxygène dans les acides aminés.

Dans des cas semblables, il ne paraît pas y avoir d'objection à assigner aux amino-acides une structure pareille à celle qu'on admet dans le chlorure d'ammonium.

Deux ions de sens opposés, attachés l'un à l'autre par des covalences ont été décrits présentement (page 143 du rapport), comme « bound ions », ou ions liés, ce complexe de deux ions a aussi été appelé en français « ions amphotères » et en allemand « zwitterion ».

Un autre terme qui échapperait à l'objection élevée par M. Armstrong contre l'emploi du terme « ion » est employé dans les parties II et IV de mon rapport où ce complexe est décrit comme « molécule bipolaire ». Ce terme pourrait servir à désigner toute molécule dans laquelle deux des atomes portent des charges électriques opposées.

c. L'activation de l'éthylène en cas de combinaison avec le brome a été représentée par le schéma suivant :

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & & CH^{2+} \\ \| & \rightarrow & | \\ CH^2 & & CH^2 \\ IX & & X \end{array}$$

Il n'y a que deux alternatives si une liaison de covalence est rompue, à savoir :

1° Une rupture symétrique en groupes neutres portant chacun un septet d'électrons, ou 2° une rupture dissymétrique en un radical chargé positivement aux ions portant un sextet d'électrons et un radical chargé négativement portant un octet complet.

La rupture dissymétrique a l'avantage de ramener l'action à celle des réactions familières de la chimie organique, mais elle a reçu aussi un appui solide par les expériences de Norrish (*J. C. S.*, t. 123, 1923, p. 3006), qui sont signalées au paragraphe 4 de mon rapport.

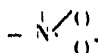
Dans le cas de l'éthylène, rien n'empêche la neutralisation des

charges opposées des molécules bipolaires, et dans son état stationnaire, la molécule paraît ramenée complètement à la forme non polaire IX.

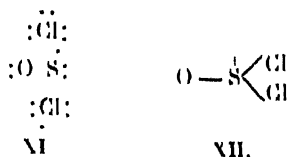
M. Sugden (de Londres) a cependant obtenu la preuve expérimentale évidente de l'existence réelle de deux types de double liaison. Il a calculé la valence de la constante physique représentée par la fonction $\gamma^{\frac{1}{4}} \frac{M}{D-d}$ où γ est la tension superficielle, M le poids moléculaire, D la densité du liquide, d la densité de la vapeur. Cette fonction représente le volume moléculaire du composé pour une tension superficielle égale à l'unité.

Des liaisons doubles entre le carbone, l'azote et l'oxygène concordent dans un grand nombre de cas avec un accroissement constant dans la valeur de cette fonction. L'effet totalement différent d'une faible décroissance a été observé aussi et cela dans tous les cas où une double liaison mixte ou semi-polaire ne peut neutraliser ses charges sans violation des règles de valence.

Le groupe nitrosé —N = O se comporte comme renfermant une liaison double non polaire; mais le groupe nitré, qui ne peut retourner à la forme $-N \begin{smallmatrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{smallmatrix}$ sans formation d'un atome d'azote pentavalent, donne des valeurs correspondant à la présence d'une seule double liaison comme dans la formule

$$-\overset{+}{N} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \bar{O} \end{smallmatrix}$$

Un exemple intéressant est celui de (SO) Cl².

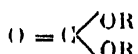
La formule électronique XI ne permet pas la formation d'une double liaison entre le soufre et l'oxygène, bien que même dans ce cas le soufre porterait uniquement 4 valences réelles. On a observé que ce composé se comporte comme s'il ne contenait aucune double liaison comme dans la formule XII :

:Cl: :O S: :Cl:	O — $\overset{+}{S}$ < Cl, Cl
XI	XII.

montrant ainsi à l'évidence les propriétés différentes de ces groupes de composés.

Ces résultats prouvent non seulement l'existence réelle de deux types de double liaison ; 1° non polaire; 2° semi-polaire, mais indiquent aussi qu'à l'état de repos, une molécule avec une liaison semi-polaire tend toujours à neutraliser ses charges électriques à moins d'être empêchée de le faire par les mêmes facteurs qui maintiennent de façon permanente l'ionisation du chlorure d'ammonium.

Ces observations fournissent par conséquent de très forts arguments contre l'existence durable des types de formules de Kossel à charge électrique non neutralisée.

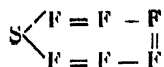
On peut, en vérité, envisager seulement des facteurs dépendant de la symétrie pour éviter la nécessité d'annuler toutes les charges positives de l'atome central d'ions tels que CO^3 et SO^4, par les charges négatives de l'oxygène, puisque cette neutralisation se produit effectivement avec formation d'une liaison double quand on passe aux éthers carboniques

$$O = C\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OR\end{matrix}$$

M. SWARTS — Je pense qu'il n'y a pas de comparaison possible entre les ions SO^4 et l'hexafluorure de soufre. Dans ce dernier on est d'accord pour admettre 6 liaisons de covalence, c'est-à-dire 12 électrons autour de l'atome de soufre.

On est d'ailleurs obligé d'admettre la possibilité de groupes de plus de 8 électrons autour d'un atome, par exemple dans PCl^5.

M ARMSTRONG — Aucune preuve n'a été donnée, à mon avis, que, dans l'hexafluorure de soufre, tous les atomes de fluor sont attachés au soufre.

On pourrait imaginer la constitution

$$S\begin{matrix}\diagup F = F - F \\ \qquad\qquad \| \\ \diagdown F = F - F\end{matrix}$$

On ne peut donner aucune preuve de cette constitution en dehors de la chimie organique et même l'interprétation de l'analyse par les rayons X est sujette à caution, la manière dont les atomes voisins sont liés entre eux ne peut être établie par cette méthode.

Quant au groupement SO^4, il existe, car on le discerne aux rayons X.

M. Bragg. — Je pense que, dans ce groupement, les quatre atomes d'oxygène sont bien plus près du soufre que les autres atomes.

Dans l'analyse par les rayons X des cristaux de perchlorate de potassium, de sulfate de baryum, de fluoborate de potassium, on constate que dans ces trois composés les quatre atomes d'oxygène des deux premiers et les quatre atomes de fluor du dernier sont arrangés de la même manière autour des atomes de chlore, de soufre et de bore.

Le groupement doit être très étendu et il s'explique aisément par la théorie de Kossel.

M. Swarts. — Je pense que la formule proposée par M. H.-E. Armstrong pour SF^6 ne peut pas être acceptée car il n'y a aucune raison de supposer que les 6 atomes de fluor ne sont pas identiques. D'ailleurs, la détermination du coefficient d'association moléculaire des composés organiques fluorés montre que l'élément fluor est celui qui entraîne le moins d'association; par exemple, l'alcool bifluoré est moins associé que l'alcool ordinaire.

Si la molécule de l'acide fluorhydrique à l'état liquide est $H^2 F^2$, je pense avec M. Lowry que ce sont les atomes d'hydrogène qui font la liaison et non pas les atomes de fluor.

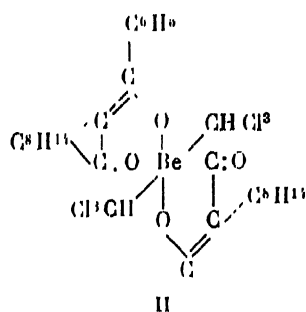
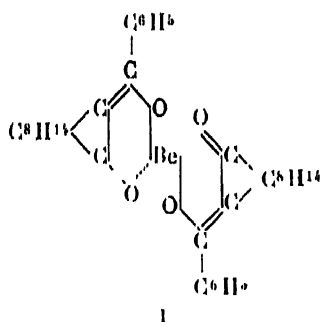
Je signale un travail américain récent indiquant qu'aux basses températures, des associations $F^6 H^6$ sont possibles.

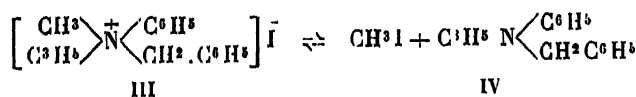
M. Pope. — M. Lowry a fait remarquer que la mutarotation du glucinium-benzoyl-camphre est catalysée par le chloroforme. J'ai vu, il ya 20 ans, que le chloroforme catalyse une racémisation d'un dérivé de l'azote actif (iodure de méthyl-phényl-benzyl-allyl-ammonium), le mécanisme imaginé par M. Lowry s'appliquerait-il à cette réaction ?

M. Lowry. — La mutarotation du glucinium-benzoyl-camphre I est catalysée de façon remarquable par le chloroforme; ce n'est probablement pas une simple coïncidence que ce composé forme

un produit d'addition avec 2 molécules de chloroforme. La catalyse de la mutarotation par le chloroforme peut être expliquée en supposant : 1° que dans le dérivé du glucinium, le métal est coordonné avec 4 atomes d'oxygène; 2° que le métal, dans ce composé, est optiquement actif; 3° que la mutarotation est due à un renversement du signe de l'activité optique du glucinium; 4° que les 2 molécules du chloroforme sont attachées au glucinium, déplaçant deux des atomes d'oxygène du radical du benzoyl-camphre et produisant un produit coordonné intermédiaire (représenté par II), dans lequel l'atome de métal est inactif.

I

II

La question soulevée par le professeur Pope a trait à la racémisation de l'iodure (III), dans le chloroforme, alors qu'il est stable, en solution aqueuse. Il est naturel, dans ce cas, d'admettre que la racémisation est due à une dissociation, peut-être à une séparation de CH^3I, ainsi qu'il est montré en IV.

$$\left[\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^5 \end{matrix} \Big\rangle \overset{+}{N} \Big\langle \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^2.C^6H^5 \end{matrix}\right]\bar{I} \rightleftharpoons CH^3I + C^3H^5\,N \Big\langle \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^2C^6H^5 \end{matrix}$$

III IV

On peut donc supposer que la facilité de cette dissociation varie selon le solvant dans lequel elle a lieu.

M. Bœseken. — Ces dérivés du glucinium, du benzoyl-camphre sont-ils stables en solution ?

M. Lowry. — Le composé de glucinium dont il est question plus haut est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolvants organiques. La mutarotation est lente dans le benzène et le cyclohexane, mais rapide dans le chloroforme et l'acétone. Elle est aussi catalysée par la pipéridine.

M. Bœseken. — M. Lowry a démontré qu'on doit admettre des affinités résiduelles dans le sel complexe du glucinium avec le benzoyl-camphre parce que l'activité optique montre le phénomène de mutarotation.

Cette activité n'est que très lentement modifiée en solution benzénique, tandis qu'elle change rapidement dans le chloroforme, ce que M. Lowry attribue à la formation d'un complexe avec ce véhicule.

J'attire l'attention sur le fait que la même action est exercée par l'eau sur les complexes actifs du bore qui sont dissociés dans ce dissolvant, tandis qu'ils restent inaltérés dans le chloroforme, parce qu'ils se dissolvent sans décomposition.

Dans le cas des composés actifs de l'azote comme l'iodure de M. Pope, dont l'activité diminue dans le chloroforme et reste presque la même dans l'eau, on a affaire au même phénomène mais en sens inverse. Dans l'eau, ces sels sont ionisés et le cation étant la partie active de la molécule est stabilisé à cause de cette dissociation électrolytique.

Dans le chloroforme, il est dissocié en amine tertiaire et en iodure d'alkyle, c'est-à-dire en deux tronçons qui sont tous les deux inactifs et alors l'activité diminue avec la même rapidité que cette dissociation. On peut très bien supposer que tous ces phénomènes peuvent être expliqués par une action électrique, mais il me paraît que ces notions restent assez vagues.

LES

RELATIONS INTERATOMIQUES MÉDIATES

DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES

PAR M. F. SWARTS

La conception atomistique de la constitution de la matière, sous sa forme primitive, ne préjugeait pas de la nature des relations entre les atomes. Mais, lorsque s'assimilant la théorie des radicaux, elle évolua par la théorie des types pour conduire aux formules de structure, elle renseigna par le fait même sur le mode d'enchaînement des atomes.

La notion d'atomicité fixa le nombre maximum d'atomes auxquels un élément pourrait être relié et dont il était par conséquent solidaire, les liaisons se faisant par des valences, forces attractives en nombre immuable pour un atome donné. Sous cette forme rigide que lui donnèrent Couper et Kékulé, la théorie de la valence constituait un outil précieux pour l'établissement des formules de structure, auxquelles elle donnait un caractère schématique des plus commodes au point de vue didactique et que la représentation graphique introduite par Wurtz, celle que nous employons encore aujourd'hui, traduit pour le mieux.

Dans les formules ainsi construites, le nombre d'atomes reliés à un atome déterminé ne pouvant être supérieur à l'atomicité de ce dernier, ce nombre et la nature des atomes caractérisaient la fonction chimique.

La fonction alcoolique par exemple est déterminée par l'existence dans la molécule du groupement X^3-C-OH.

En interprétant cette formule étroitement, les groupements X sont indépendants de l'oxygène et, cependant, la manière dont se comporte l'atome d'hydrogène relié au carbone porteur de

l'hydroxyle dans les alcools primaires et secondaires, vis-à-vis notamment des agents d'oxydation, démontre qu'il est affecté par le voisinage de l'atome d'oxygène hydroxylique.

On peut, il est vrai, expliquer cette mobilité acquise en invoquant que c'est l'atome de carbone, sur lequel il est fixé, dont les propriétés ont été modifiées, par son union avec OH; cet atome de carbone a une tendance plus prononcée à subir l'oxydation, et par conséquent à abandonner l'hydrogène auquel il est uni. Ce dernier n'en a pas moins acquis de ce chef une mobilité particulière et l'on est en droit de parler d'une influence indirecte ou médiate exercée sur lui par l'atome d'oxygène, par l'intermédiaire de l'atome de carbone, d'une solidarité fonctionnelle pour employer l'heureuse expression de M. L. Henry.

Cette influence médiate apparaît tout aussi nette vis-à-vis de l'hydrogène alcoolique : les travaux classiques de Mentschutkin nous ont fait connaître notamment les différences dans l'aptitude à l'éthérification que présentent les alcools primaires, secondaires et tertiaires et l'on sait également celles que l'on observe dans la formation des alcoolates. L'interaction se fait sentir à distance plus grande, puisqu'elle se fait par l'intermédiaire de l'atome de carbone et de l'atome d'oxygène.

Elle est plus manifeste encore dans les alcools polyvalents, dans les éthers des acides-alcools. Ici, ce ne sont plus des atomes ou des radicaux immédiatement adjacents au groupement fonctionnel alcoolique qui interviennent pour modifier l'aptitude réactionnelle de ce dernier et, dans l'espèce, pour faciliter la substitution de l'hydrogène par des métaux. Et, cependant, dans la conception primitive de la valence, il n'est aucune relation entre les deux groupes en interaction.

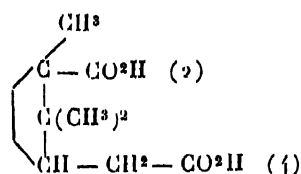
Parmi les phénomènes de l'espèce, il en est un grand nombre qui doivent être l'objet d'un rapport spécial : ce sont ceux qui, interprétés jadis comme résultant d'une influence de voisinage, ont trouvé une interprétation plus conforme dans des migrations intramoléculaires modifiant le mode d'enchaînement des atomes. Encore qu'il ne soit pas certain qu'une démarcation bien nette puisse être tracée entre les deux catégories de phénomènes.

Les influences médiates peuvent être classées en deux groupes : dans l'un, nous classerons celles qui dépendent essentiellement de

la nature des atomes, et particulièrement de leurs propriétés de caractère essentiellement chimique; dans l'autre, c'est leur situation relative qui constitue le facteur dominant. Il est nécessairement des cas nombreux qui présentent une juxtaposition des deux types.

Ce rapport dont je suis chargé prendrait un développement exagéré s'il voulait embrasser l'étude de tous les cas dans lesquels la situation relative des deux groupes influe sur l'aptitude réactionnelle de la molécule; je dois donc me borner à l'examen de quelques cas qui m'ont paru mériter particulièrement l'attention.

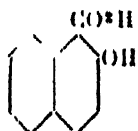
Je signalerai tout d'abord ce qu'on a appelé, à l'exemple de V. Meyer, l'entrave ou l'empêchement stérique (1) et qui fut étudié d'une manière systématique par lui et ses disciples dans le cas particulier de l'éthérification par l'alcool et l'acide chlorhydrique gazeux des acides aromatiques bisubstitués en 2-6. On sait que les corps de ce type présentent à l'éthérification par $CH^3OH + HCl$ une résistance qui peut être absolue, et que de même leurs éthers ne se laissent saponifier qu'avec une extrême difficulté, sinon pas du tout. Les nitriles de ces acides se comportent de même. Des faits analogues avaient été observés antérieurement sur d'autres composés cycliques, notamment par M. Haller (2) pour l'acide homocamphorique dont le carboxyle 2 est réfractaire à l'éthérification, tandis que le carboxyle 4 s'éthérifie aisément.

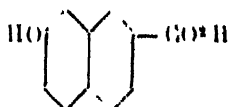
$$
\begin{array}{l}
\quad CH^3 \\
\diagup \\
C - CO^2H \quad (2) \\
| \\
C(CH^3)^2 \\
| \\
CH - CH^2 - CO^2H \quad (4)
\end{array}
$$

Reconnue d'abord pour les acides bisubstitués en 2-6, l'entrave stérique fut constatée par V. Meyer pour des acides monosubstitués. C'est ainsi que l'acide salicylique, éthérifié à 0° ne

(1) M. Vavon, dans une conférence faite au laboratoire de M. Haller (*Revue générale des Sciences*, 1924, p. 505), a résumé avec autant de compétence que de clarté l'essentiel de nos connaissances sur cet objet.

(2) *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 110, p. 113.

fournit après 8 heures que 10 pour 100 d'éther [1], l'acide

CO^2H
OH

à 20° donne 3 pour 100 d'éther, tandis que son isomère

HO — CO^2H

dans les mêmes conditions en fournit 90 pour 100 [2]. (Les exceptions sont à discuter plus loin.)

M. V. Meyer reconnut que l'action inhibitrice n'était pas la même pour tous les substituants. A 20°, en opérant avec de l'alcool éthylique, M. V. Meyer obtint par exemple après 5 heures les rendements suivants :

	Pour 100.
Acide méthylbenzoïque 1-2	26
» bromobenzoïque 1-2	30,[illegible]
» nitrobenzoïque 1-2	8,3

Pour les acides bisubstitués en 2-6, on observe qu'à froid l'entrave à l'éthérification est sensiblement complète pour tous, mais si l'on opère à chaud on constate également des différences. C'est ainsi que, d'après Van Loon et V. Meyer [3], l'acide fluornitrobenzoïque 2-6 s'éthérifie à l'ébullition, donnant après 5 heures 67 pour 100 d'éther, tandis que l'acide chloronitrobenzoïque correspondant ne donne pas trace d'éther. Le fluor se différencie ainsi complètement, disent-ils, du chlore, du brome et de l'iode.

De même, les acides diméthylbenzoïques se laissent éthérifier, sinon à froid, du moins à chaud. V. Meyer cherche à expliquer ces différences par la différence de masse des substituants : si CH^3, OH et Fl ont une action entravante moins prononcée que Cl, Br, NO^2, c'est en raison de leur masse plus faible et il croit pouvoir admettre

---

[1] *Ber.*, t. 28, p. 188.
[2] *Ber.*, t. 28, p. 1257.
[3] *Ber.*, t. 29, p. 839.

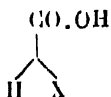
une certaine proportionnalité entre la masse et le volume, la « Raùmerfüllüng » comme il l'appelle.

C'est l'encombrement des substituants qui entraverait l'accès à l'hydrogène carboxylique et empêcherait ainsi l'éthérification par l'alcool et l'acide chlorhydrique.

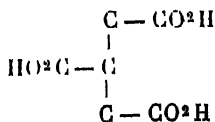
Cependant, on peut obtenir les éthers des acides aromatiques bisubstitués en 2-6 en faisant agir un iodure alcoolique sur leurs sels d'argent. L'affinité puissante de l'iode pour l'argent serait capable de vaincre la résistance opposée à la pénétration de la molécule de l'iodure d'alkyle jusqu'à l'hydrogène carboxylique par les substituants, de les écarter suffisamment pour permettre la réaction de double échange.

La gêne stérique sera d'autant moins grande que l'encombrement résultant du voisinage d'autres atomes sera plus faible; si l'inhibition n'est que partielle lorsque ces voisins sont Fl, OH ou CH^3, V. Meyer l'attribue au fait que ces groupements de masses sensiblement égales masquent moins complètement le carboxyle que NO^2, Cl ou Br.

L'hydrogène, le plus petit des atomes, ne barre guère la route aux atomes se dirigeant vers l'hydrogène du carboxyle; mais alors comment expliquer l'entrave stérique dans les acides monosubstitués en ortho ? V Meyer suggère à cet égard l'explication suivante le carboxyle pouvant tourner à l'instar d'une girouette sur l'axe

```
    CO.OH
      |
     / \
    H   X
```

l'hydroxyle se trouvera alternativement en regard du groupe inhibiteur X et dans la position opposée. C'est durant cette dernière phase que se fait l'éthérification

Cette explication est difficilement conciliable avec l'éthérification aisée des trois fonctions acides de l'acide carbollylique. V. Meyer s'en tire en admettant que, dans cet acide, les trois carboxyles sont immuablement fixés dans la position

```
           C — CO²H
           |
   HO²C — C
           |
           C — CO²H
```

On ne saisit pas fort bien la raison pour laquelle les deux atomes de carbone 1 et 3 ne peuvent pas tourner, masquant ou découvrant ainsi périodiquement le carboxyle porté par l'atome de carbone 2.

A la théorie de l'empêchement stérique de V. Meyer, on peut d'ailleurs faire des objections beaucoup plus graves. Tout d'abord admettre que OH, CH^3 et Fl ont des encombrements comparables est absolument inexact. Le fluor a certainement l'une des plus petites, sinon la plus petite des sphères d'encombrement, comme j'ai eu l'occasion de le montrer (¹), et les mesures de W. Bragg ont également montré que le rayon de l'ion de fluor dans les réseaux cristallins est très voisin de celui de l'oxygène.

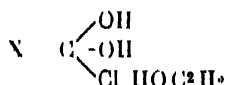
Si l'on accorde quelque crédit à la théorie électro-optique, le volume de l'atome de fluor doit être environ cinq fois plus petit que celui de CH^3, lequel est, par contre, du même ordre de grandeur que celui du chlore. Le méthyle devrait dès lors avoir le même pouvoir inhibiteur que le chlore.

La plupart des observations qui ont donné lieu à la théorie de l'entrave stérique se rapportent à l'éthérification des acides en présence de l'acide chlorhydrique, à la saponification des nitriles, à l'acétylation des anilines, à la formation des oximes. Pour ne parler que de la première réaction, Michaël a montré (²) que l'on arrive à des conclusions très différentes lorsque, au lieu d'éthérifier à l'intervention de HCl, on effectue la réaction sans ce catalyseur. Dans ces conditions, l'acide *o*-nitrobenzoïque s'éthérifie aussi rapidement que l'acide benzoïque lui-même. Michaël conclut que l'influence stérique est négligeable à côté de la nature chimique des substituants : les halogènes n'ont qu'un rôle effacé tandis que CH^3 et OH exercent une action ralentissante très marquée. Quant à l'allure spéciale de l'acide fluornitrobenzoïque 2-6, Michaël l'attribue au fait que le fluor se place comme intermédiaire entre l'oxygène et le chlore et n'est pas l'analogue des autres halogènes. Il défend la théorie de l'addition préalable de l'alcool à l'acide; CH^3 et OH diminueraient l'énergie libre du carboxyle et rendraient ainsi plus difficile l'addition de l'alcool.

(¹) *Journal de Chimie physique*, 1923, p. 30.
(²) *Ber.*, t. 42, p. 317.

Michaël est, comme on sait, un ardent protagoniste de la théorie de l'addition préalable. Mais il introduit dans ses raisonnements des considérations explicatives sur l'entropie, l'énergie chimique « libre » et l'énergie chimique « combinée » qui n'aident pas à leur compréhension.

P. Guye (1) a formulé une interprétation analogue pour expliquer un grand nombre de réactions de la chimie organique et il semble que ce soit bien celle qu'il convient d'admettre pour expliquer le mécanisme de l'action catalytique de HCl, si même la formation d'un composé du type

$$X \quad C \begin{cases} OH \\ -OH \\ Cl\ HOC^2H^5 \end{cases}$$

est précédée de celle du produit d'addition de HCl à l'alcool.

Le rôle des substituants dans les acides aromatiques n'est, dès lors, plus de nature essentiellement stérique : il consiste à modifier la mobilité de l'atome d'oxygène carboxylique et il s'agit d'une influence médiate fonctionnelle.

C'est d'ailleurs à la même interprétation que s'arrête Sudborough.

Quant à l'explication de Michaël relative à la différence entre $Cl.C^6H^3 NO^2.CO^2H$ et $Fl.C^6H^3.NO^2.CO^2H$, elle ne tient pas : jamais le fluor ne s'est montré en chimie organique un élément intermédiaire entre le chlore et l'oxygène.

Parmi les recherches sur l'influence stérique, il faut compter parmi les plus complètes et les plus systématiques celles de Sudborough et de ses collaborateurs. Je mentionnerai notamment celles qui se rapportent à l'acétylation des anilines substituées en ortho, la vitesse d'éthérification des acides acryliques substitués. Mais il ne saurait être question de passer ici en revue tous les travaux effectués en vue de retrouver ou d'établir l'influence stérique. Parmi ceux qui me paraissent devoir être retenus pour juger de l'objectivité de la théorie de l'empêchement stérique, je citerai ceux de Haller sur les cétones polyalkylées, montrant que le radical allyle a une action inhibitrice plus marquée que les groupements saturés. L'apparition dans le radical hydro-

---

(1) *Journal de Chimie physique*, 1911.

carboné d'une région fonctionnelle constituée par la liaison éthylénique amène donc une augmentation de l'entrave dite stérique.

Si certains groupements interviennent pour paralyser l'aptitude réactionnelle en raison du fait qu'ils sont encombrants, on devrait retrouver leur influence inhibitrice lorsqu'ils sont voisins d'une liaison éthylénique, se traduisant par une difficulté plus grande à l'addition. On sait combien est variable l'aptitude réactionnelle des liaisons éthyléniques avec la nature des substituants portés par l'atome de carbone doublement lié, et l'on a voulu trouver dans l'entrave stérique une interprétation de la faible tendance à l'addition de certaines liaisons doubles. Or, les travaux de Sudborough ont établi que, dans les acides éthyléniques substitués, le même radical CH^3, qui se montre inhibiteur dans l'éthérification des acides benzoïques méthylés, facilite singulièrement la fixation du brome sur la liaison éthylénique qu'il encadre (1).

Si l'on rapproche ces faits d'autres de nature physico-chimique telle que l'exaltation de la réfraction moléculaire, de la chaleur de combustion, provoqués par la substitution dans le voisinage immédiat d'une liaison éthylénique, on en conclurait que c'est à une modification fonctionnelle provoquée par leur présence, bien plus qu'à une action de caractère uniquement spatiale, qu'il faut attribuer l'entrave stérique. Sans nier que certains atomes ou radicaux puissent dans certains cas rendre plus difficile des réactions qui pourraient se faire dans leur voisinage, en raison de leur encombrement, il nous paraît infiniment plus probable que, dans la plupart des cas, la gêne stérique n'est que le phénomène accessoire, si tant est qu'elle existe, et qu'il s'agit bien de modifications dans les allures du groupement fonctionnel affectées par la fonction chimique des atomes ou des radicaux qui l'entourent en d'autres mots d'une solidarité fonctionnelle.

M. Vavon a excellement résumé cette opinion en disant qu'il y a superposition de deux effets, l'un stérique, l'autre chimique dont la résultante seule est accessible à l'expérience. L'effet chimique conditionné par la nature et la position du radical varie essentiellement avec les réactions, entravant l'une, facilitant l'autre.

---

(1) *Journ of the Chem. Society,* 1910, p. 2450.

L'effet stérique, au contraire, se fait sentir, sinon avec la même intensité, du moins dans le même sens, pour toutes les réactions qui se font directement sur la fonction envisagée.

C'est à l'influence stérique que M. Vavon attribue la formation du néomenthol par hydrogénation de la menthone; il attribue à cet alcool la constitution d'un dérivé syn. (par rapport à $C^3 H^7$) admettant que la double soudure du carbonyle s'ouvre en anti par rapport à l'isopropyle, ce dernier protégeant la valence de la liaison double se trouvant en position syn. par rapport à lui.

Plus solides au point de vue de l'effet stérique sont les travaux si nombreux relatifs à la faculté de deux groupements fonctionnels de réagir plus ou moins facilement l'un sur l'autre suivant que leur situation dans l'espace les rapproche ou les éloigne, et dont les premiers en date sont ceux de van't Hoff sur la constitution stérique des acides maléique et fumarique, et parmi les plus récents desquels il faut compter les recherches si intéressantes de Bœseken sur l'exaltation de la conductivité de l'acide borique par les alcools polyvalents, ne fût-ce qu'en raison des conclusions très remarquables qu'en a tirées leur auteur sur la configuration stérique des sucres (1).

Dans ces cas, il s'agit bien d'un retentissement fonctionnel de deux groupements, d'autant plus marqué que leur proximité est plus grande, et n'est-ce pas dans la comparaison de la fonction acide dans les deux acides cinnamique et allocinnamique, par exemple, que l'on a trouvé l'un des arguments les plus solides pour attribuer au premier la formule anti ?

Ce serait empiéter sur l'objet d'autres rapports que de traiter ici du rôle de l'effet stérique sur le mécanisme de l'élimination simultanée de deux groupements fixés sur deux atomes de carbone voisins, des travaux de Michael, et surtout de ceux de M. G. Chavanne et de ses collaborateurs sur cette question si intéressante, encore que certaines de ces réactions doivent sans doute être attribuées à des relations médiates entre les groupements qui s'éliminent ensemble.

Dans ce rapport, qui doit avoir pour objet principal l'étude

---

(1) *Proceeding of the Roy. Acad.*, Amsterdam, t. 18, 1654; *Versl van de Acad. Wetensch.*, Amsterdam, 1920, p. 924, etc.; *Rec*, 1921, p. 354-380.

des relations médiates, l'examen rapide de l'entrave stérique n'était, je pense, pas hors de place, ne fût-ce que pour faire le départ entre le rôle qui lui revient et celui qui appartient aux contingences fonctionnelles médiates.

On peut définir ces dernières comme les modifications apportées aux caractéristiques chimiques ou physico-chimiques d'un élément ou d'un groupement fonctionnel du fait de la présence à proximité plus ou moins grande d'autres groupements avec lesquels il n'échange pas de valence.

Parmi les phénomènes d'influence médiate, l'un des plus connus est celui qu'exerce un substituant dans l'anneau benzénique sur les vitesses relatives avec lesquelles se laissent substituer les atomes d'hydrogène restants, créant ainsi des positions privilégiées pour l'entrée d'un nouvel atome ou radical.

Les substituants, au point de vue de ce pouvoir d'orientation, peuvent se grouper en deux classes : ceux qui orientent essentiellement en para et ortho, ce sont les substituants de première classe, et ceux qui orientent en méta. Rappelons que les substituants les plus importants se placent comme suit :

Première classe : OH, NH^2, les halogènes, les alkyles.
Deuxième classe : CO^2H, $CHal^3$, CN, SO^3H, NO^2.

On a cherché à établir une relation entre la constitution ou la nature du substituant et son pouvoir d'orientation. Je rappellerai ici les principales :

Règle de Nolting (1). — Les substituants de caractère basique ou faiblement acide orientent en 4 et 2, les substituants de caractère fortement acide orientent essentiellement en 3.

Règle d'Armstrong (2). — Lorsque le substituant est constitué d'un atome seul ou uni exclusivement à des éléments monovalents, l'orientation se fait en para et ortho; si l'atome par lequel il est fixé sur l'anneau porte des éléments polyvalents, l'orientation se fait en métaposition.

---

(1) *Ber*, t. 9, p. 1797.
(2) *Trans. Chem. Soc.*, t. 51, p. 258.

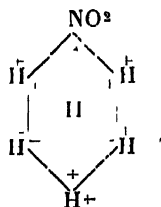
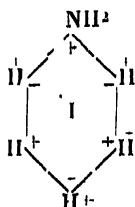
Règle de Brown et Gibson (1). — Si le substituant en se combinant à l'hydrogène forme un composé directement oxydable, il oriente en 3, sinon en 4.2. La règle est purement empirique, comme ses auteurs le font expressément observer et ne paraît justifiable d'aucune interprétation théorique.

Règle de Vorländer (2). — Si l'élément de liaison n'est pas saturé le groupement oriente en 3, s'il est saturé en 4 et 2. Vorlander remarque lui-même que l'acide cinnamique fournit déjà une exception à sa règle. (Ce n'est plus l'élément de liaison qui n'est pas saturé.)

En 1920, Vorländer (3) en a modifié l'énoncé. Si l'atome de liaison est positif, le groupement est un substituant positif par rapport au carbone benzénique auquel il est lié et oriente en méta; si l'atome de liaison est négatif, le groupement oriente en 4.2.

Pour Vorländer par exemple dans l'aniline, l'atome d'azote, inséré entre deux atomes d'hydrogène et l'atome de carbone, est négatif; par conséquent, NH^2 est négatif par rapport à cet atome de carbone. C'est-à-dire que la liaison C — N a pris un caractère plus ou moins polaire, dans HO. NO^2, l'atome d'azote est au contraire positif, et quand l'acide nitrique agit sur le benzène il se comporte comme une base et le benzène comme un acide : le radical NO^2 est positif.

Le signe du substituant conditionne celui du carbone auquel il est uni et détermine une polarité alternante dans l'anneau des atomes de carbone, tandis que les atomes d'hydrogène restent positifs, mais dans le type II la différence de potentiel est plus faible que dans le type I.

NH^2 — I — NO^2 — II

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. 61, p. 3..
(2) *Lieb. Ann.*, t. 320, p. 122.
(3) *Ber.*, t. 52, p. 263.

Les atomes d'hydrogène les plus positifs sont ceux qui se laissent substituer de préférence, et ce d'autant plus que leur polarité est plus grande.

A l'appui de sa thèse, Vorländer a produit des données expérimentales fort intéressantes, notamment le fait que dans les sels des ammoniums quaternaires aromatiques $C^6H^5 \cdot N(CH^3)^3X$ la substitution se fait en méta. De même le fait, qu'en solution dans H^2SO^4 concentré, la nitration de l'aniline place le groupement NO^2 en méta, s'explique par le passage de l'azote à l'état pentavalent.

Vorländer conteste le rôle que l'on a voulu donner à la substitution indirecte pour expliquer l'orientation en ortho-para.

En 1902, Flürscheim [1] introduisit une hypothèse interprétative des phénomènes de substitution qu'il peut être intéressant de rapprocher de la première règle de Vorländer.

Partant de la théorie de Werner qu'un élément possède une capacité de valence déterminée et constante, il pose comme postulat que, si un substituant A absorbe une partie importante de l'affinité d'un atome de carbone, ce dernier ne pourra plus consacrer à ses deux voisins qu'une portion d'affinité plus petite que celle qu'il leur consacrait dans C^6H^6 [1]. Les atomes de carbone 2 et 6 disposent ainsi de plus d'affinité pour 3 et 5; ces derniers, ayant dû consacrer plus d'affinité à 2 et 6, ne s'uniront que plus faiblement à l'atome de carbone 4. Les atomes de carbone 2 et 6 et surtout 4, en raison de l'affinité dont ils disposent, seront donc plus aisément le siège d'une substitution. Le substituant A oriente en para et subsidiairement en ortho. Dans le cas où A absorbe moins d'affinité que ne le fait H, pour les mêmes raisons la substitution se fera essentiellement en méta. Flürscheim représente les deux états possibles d'un dérivé monosubstitué par les schémas suivants, dans lesquels les traits renforcés représentent les affinités renforcées :

Orientation en p. o. Orientation en m.

[1] *Journ. fur Prakt. Chem*, 1902, p. 321.

Sans discuter l'interprétation théorique qu'il fallait lui donner, je formulais en 1919 [1], à propos de mes recherches thermochimiques sur les composés organiques fluorés, la proposition que tous les substituants, dont l'atome de liaison n'est pas saturé, sont des substituants de première classe; dans tous les substituants de seconde classe, cet atome est sursaturé. Ces deux types de substituants entraînent une rupture de la symétrie parfaite de l'anneau benzénique dans deux sens différents.

Dans la théorie de Flürscheim comme dans celle de Vorlander, la mobilité des atomes d'hydrogène est affectée médiatement, il est vrai, mais par continuité à travers la chaîne carbonique, avec variation alternante provoquée par la présence du premier substituant. Il y a activation positive ou négative induite.

Le principe de l'affinité variable admet que l'affinité dont un atome peut disposer pour s'unir à un autre dépend de la nature des groupements auxquels il est déjà uni; plus l'affinité absorbée par ces derniers est considérable, moins solide sera la nouvelle liaison.

On retrouve la même interprétation, exprimée dans des langages quelque peu différents, des influences médiates dans les chaînes carboniques ouvertes. Les uns, adeptes des conceptions de Werner sur la définition de l'affinité usent de la notion d'affinité variable [2], les autres, adaptant plus ou moins complètement leurs idées à la théorie électronique de l'affinité, emploient la notion de polarité induite Nous croyons avantageux de déroger à l'ordre chronologique pour exposer brièvement l'application de la théorie de

---

[1] *Journ. de Chimie physique*, 1919, p 50.

[2] Selon le principe de l'affinité variable, si un atome polyvalent A est partiellement saturé par des atomes ou des groupements X^1, X^2, . , son affinité pour un atome B dépendra de la nature de X^1, X^2, dans la mesure où ces derniers absorbent une part plus ou moins grande de sa capacité de saturation

La terminologie de Werner et de ses commentateurs est vicieuse et prête à ambiguïté Il parle d'utilisation d'une partie de l'affinité d'un atome; or, l'affinité a une définition thermodynamique précise et elle implique l'existence d'au moins deux corps qui, réagissant l'un sur l'autre, donnent lieu à une perte d'énergie libre du système. Il ne saurait, par conséquent, être question d'une réserve d'affinité dont disposerait un atome et dont il dépenserait une part plus ou moins grande en faveur d'un autre, quitte à n'avoir plus grand chose à offrir aux nouveaux arrivants.

l'activité induite à un cas particulier dans une chaîne grasse interprétée à l'aide du principe de l'affinité variable.

On sait que Tiffeneau a fait une étude magistrale des migrations qui se produisent dans les diglycols α, avec formation de pinacones. Il ne m'appartient pas d'exposer ce sujet qui sera sans doute traité ici par son auteur lui-même, mais Meerwein [1], Orékhoff [2] et d'autres ont appliqué la théorie de l'affinité variable ou de la *capacité affinitaire* pour prédire le sens de la migration.

Meerwein pose comme acquis que CH^3 a une capacité affinitaire plus grande que l'hydrogène, dès lors C^2H^5 doit avoir une capacité affinitaire plus petite que l'hydrogène, C^3H^7 plus grande et ainsi de suite. Ce que l'on peut représenter par le schéma

$$CH^3 — C — \quad CH^3 — C \quad C — \quad CH^3 — C \quad C — C \quad \ldots$$

La présence du méthyle à l'une des extrémités d'une chaîne induit donc à l'autre extrémité une capacité affinitaire plus petite si la chaîne comprend un nombre pair d'atomes de carbone, plus grande si ce nombre est impair.

Cette influence médiate s'atténue à mesure que la chaîne devient plus longue.

La capacité affinitaire de l'alkyke retentit sur l'aptitude de l'hydroxyle auquel il est associé à perdre de l'hydrogène et détermine dès lors le sens de la transposition. On a même cru pouvoir déduire des proportions suivant lesquelles se forment les deux pinacolines possibles le rapport des capacités affinitaires des radicaux hydrocarbonés [3].

C'est aussi à l'intervention de la théorie des polarités induites que l'on a cherché à expliquer l'exaltation de la fonction acide . l'hydrogène basique serait d'autant plus aisément ionisable que l'oxygène auquel il est uni dispose à son égard d'une capacité affinitaire moindre. Cette capacité affinitaire dépend à son tour

---

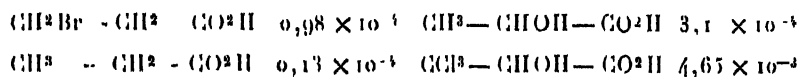
(1) *Lieb. Ann.*, t. 396, p. 200, et t. 419, p. 121.

(2) *Bull. Soc. chim. de France*, 1919, p. 9; *Rev. gén. des Sciences*, 1924, p. 364.

(3) C'est là une erreur manifeste les proportions suivant lesquelles se forment les deux pinacolines sont déterminées par les vitesses relatives des deux réactions possibles, lesquelles vitesses ne sont pas nécessairement proportionnelles aux affinités mises en jeu.

de la capacité affinitaire de l'atome de carbone du carboxyle et sera d'autant plus faible que le groupe CO^2H est plus solidement fixé sur la chaîne hydrocarbonée, c'est-à-dire que l'extrémité de cette dernière a une capacité de saturation plus forte.

L'exaltation de la fonction acide dans les acides acétiques halogénés s'interprète aussi très aisément en raison de la grande capacité affinitaire des halogènes. Mais, pour la même raison, les acides propioniques halogénés en 3 devraient être des acides moins forts que l'acide acétique, l'acide trichlorolactique que l'acide lactique, alors que les constantes d'ionisation sont respectivement.

$CH^2Br-CH^2-CO^2H$	$0{,}98 \times 10^{-4}$	$CH^3-CHOH-CO^2H$	$3{,}1 \times 10^{-4}$
$CH^3-CH^2-CO^2H$	$0{,}13 \times 10^{-4}$	$CCl^3-CHOH-CO^2H$	$4{,}65 \times 10^{-4}$

L'acide triphénylacétique nous fournit également un exemple d'anomalie; la capacité de saturation du phényle étant plus élevée que celle des alcoyles fait prévoir une exaltation de la fonction acide; or, l'acide triphénylacétique est un acide très faible.

Le principe de l'affinité variable a été invoqué il y a déjà longtemps, pour expliquer la genèse du triphénylméthyle par dissociation de l'hexaphényléthane, la rupture facile sous l'action des bases du chloral et des acides acétiques trihalogénés avec formation de méthane trihalogéné, des aminoacides α en amines primaires et CO^2.

Mais si, à l'exemple de Meerwein, on admet l'induction à travers la chaîne avec renforcement ou affaiblissement alternant des liaisons, on arrive à la conclusion que le décaphénylbutane $(C^6H^5)^3C-C(C^6H^5)^2-C(C^6H^5)^2-C(C^6H^5)^3$ devrait être plus stable que l'hexaphényléthane or, Schlenk [1] a montré qu'il est intégralement dissocié en pentaphényléthyle, tandis que l'hexaphényléthane n'est dissocié qu'à raison de 3 pour 100.

De même, l'étude des acides acétiques trihalogénés infirme la théorie qu'elle doit justifier Si l'acide trichloracétique se dédouble aisément en chloroforme et formiate, la substitution progressive du chlore par le fluor annihile cette faculté. J'ai montré que

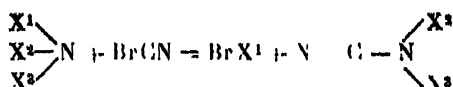
---

[1] *Ber.*, 1922, p. 2285.

l'acide difluorchloracétique et l'acide trifluoracétique ne se scindent pas sous l'action des bases pour donner $C\,Cl\,Fl^2\,H$ ou $C\,H\,Fl^3$.

Or, le fluor a pour le carbone une affinité bien supérieure à celle du chlore; de mesures calorimétriques encore inédites, il ressort que la chaleur de formation de l'acide trifluoracétique est supérieure de 42 calories à celle de l'acide trichloracétique. Il devrait donc absorber une part plus grande d'affinité et le remplacement du chlore par le fluor, au lieu de rendre l'acide trihalogéné plus résistant à la fracture, rendrait cette dernière plus aisée.

Braun a également montré que la théorie de la variation alternante de capacité affinitaire dans les chaînes hydrocarbonées normales ne s'appliquait pas aux amines tertiaires dissymétriques, dans la réaction qui transforme celles-ci en cyanamides dialkylées :

$$\begin{matrix} X^1 \\ X^2 \\ X^3 \end{matrix} \Big> N + BrCN = BrX^1 + N \quad C - N \Big< \begin{matrix} X^2 \\ X^3 \end{matrix}$$

La facilité avec laquelle l'alcoyle est enlevé décroît à mesure que la chaîne devient plus longue.

Lapworth a, comme Vorländer, adopté dans ces dernières années la théorie de la polarité induite. Un atome doué de polarité, l'atome clef (key-atom de Lapworth), détermine une alternance de polarité dans la chaîne carbonique à l'extrémité de laquelle il est fixé, si bien que tous les atomes pairs ou impairs auront des aptitudes similaires à une réaction de type ionique; c'est ce qu'on a appelé la règle $\alpha\gamma$.

Pour interpréter cette loi, Lapworth admet (1), comme Thiele, un fractionnement de la valence; cependant, il conteste la rigueur et même la valeur des conceptions de Thiele. Lapworth, après avoir admis le fractionnement d'une valence en trois parties, semble se rallier à l'hypothèse d'un fractionnement en deux parties. Puis il pose en postulat que chaque atome peut être associé à un nombre maximum de lignes de valence (2), mais le nombre de

---

(1) Voir notamment, *Theorical derivation of the principle of induced alternate polarities* (*Trans Chem. Soc*, 1922, p. 416).

(2) Sans qu'il le dise explicitement, la ligne de valence paraît pour Lapworth correspondre à une portion de valence.

lignes de valence qu'il reçoit ou émet peut être inférieur au nombre maximum. Il introduit aussi, à côté de la valence libre, la notion de valences virtuelles, lesquelles sont des valences partielles manquantes et qu'on peut définir en disant que la somme des valences virtuelles et des valences réelles est égale au nombre maximum de lignes de valence.

Si, dans une chaîne A_0— A_1 -- A_2 A_3--- A_i dans laquelle A_0 est l'atome clef, c'est-à-dire l'atome sensible à l'action contraignante, il s'établit un état de contrainte, l'effet primaire de cette contrainte est de modifier le nombre de lignes de valence unissant l'atome A_0 à A_1. Il en résulte une modification secondaire de la répartition des lignes de valence dans la chaîne A_1, ..., A_i avec apparition, soit de valences virtuelles, soit de valences libres qui donnent à la molécule une activité particulière, résultat d'une « tension » (Strain) apparaissant dans les atomes de la chaîne.

Cette tension est proportionnelle pour chaque atome à son nombre de valences libres ou virtuelles (1) Lapworth a cherché à donner à sa théorie une interprétation électronique : abandonnant l'idée primitive du fractionnement de la valence en 3, il adopte la divisibilité par 2, chaque demi-valence correspondant à une liaison par un seul électron. Un atome possède une valence virtuelle lorsque sa couche électronique corticale ne comprend que sept électrons, une valence libre résulte par contre de ce qu'un des huit électrons de l'octet n'est pas mis en commun.

Le passage de la forme inactive à la forme active est due à une variation dans le nombre d'électrons que l'atome clef A_0 met en commun avec l'atome A_1. Il en résulte alors dans la chaîne A_1. . , A_i un déplacement d'électrons avec apparition de valences virtuelles ou libres. Le rôle de l'atome-clef est donc d'induire la polarité qu'entraîne l'échange d'électrons lorsque, sous l'action de facteurs d'ordre chimique ou énergétique, sa coque électronique subit une perturbation. Parmi les facteurs d'ordre chimique, il faut citer l'ionisation, l'entrée de l'atome-clef dans un complexe; parmi ceux d'ordre énergétique, l'absorption d'énergie thermique

(1) Il s'agit, bien entendu, non de valences entières, mais de lignes de valence, la valence entière étant divisible en deux ou trois lignes de valence (*voir* plus haut)

ou radiante. Cette absorption ne se limitera pas à la quantité d'énergie qu'exige la modification de l'atome-clef; elle devra suffire à la dépense énergétique qu'exige l'établissement de l'état de contrainte dans toute la chaîne, à fournir le complément d'énergie critique portant la molécule au niveau énergétique lui permettant de réagir.

Lapworth n'utilise pas cette notion d'énergie critique d'une manière explicite, mais il paraît bien qu'elle exprime sa pensée et que l'on puisse paraphraser sa conception de l'atome-clef en disant que c'est le point faible de la molécule organique, la brèche presque ouverte par laquelle on pourra pénétrer au prix d'une dépense d'énergie médiocre pour jeter ensuite dans la place les réserves d'énergie qui assurent sa chute par une réaction exoénergétique.

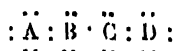
Kermack et Robinson (1) ont donné de l'activité induite une interprétation qui se rapproche de celle de Lapworth, mais qui traduit plus simplement dans le langage de la théorie électronique le mécanisme de cette polarité.

La tendance à compléter leur octet n'est pas égale chez tous les atomes constituant une chaîne ouverte ou fermée; elle est d'autant plus grande que le nombre d'électrons périphériques de l'atome est plus voisin de 8 et décroît donc dans l'ordre

$$Cl > O > N > C.$$

Un atome dont l'octet est désagrégé partiellement tend à perdre de nouveaux électrons et devient ainsi positif, tandis que ceux qui l'entourent auront une polarité négative.

Si l'on considère par exemple une chaîne

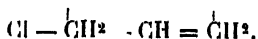
$$:\ddot{\underset{..}{A}}:\ddot{\underset{..}{B}}\cdot\ddot{\underset{..}{C}}:\ddot{\underset{..}{D}}:$$

Si, pour une raison quelconque, l'octet entourant A devient plus stable, A s'empare plus complètement des deux électrons mis en commun avec B et acquiert de ce chef une polarité négative.

(1) *Trans. Chem. Soc.*, 1922, p. 427.

L'octet de B tend à se désagréger davantage, aussi dans l'octet de C les électrons communs à B et C seront plus étroitement solidaires de C qui devient plus négatif et tend à compléter encore plus parfaitement son octet au détriment de D. Nous observons donc les polarités alternantes

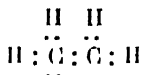
$$A\overset{+}{B}\overset{-}{C}\overset{+}{D}$$

Le chlorure d'allyle fournit un exemple typique de l'espèce

$$Cl-\overset{+}{C}H^2-CH=\overset{+}{C}H^2.$$

C'est pourquoi l'addition de H Br doit se faire avec production de chlorobromure de triméthylène.

On peut aussi considérer comme influence médiate, le retentissement de la présence de certains substituants sur la réactivité des liaisons doubles. Le développement de la nature de la liaison éthylénique et de son aptitude réactionnelle mériterait d'être l'objet d'un rapport spécial. Nous ne parlerons pas ici de la conjugaison, type cependant classique d'influence médiate; les allures si particulières des liaisons éthyléniques conjuguées ont été l'objet d'interprétation à la lumière de la théorie de la polarité induite, notamment de la part de Lapworth.

Mais les allures spéciales des liaisons doubles ont conduit de nombreux chimistes à admettre qu'elles présentaient un caractère de polarité même en l'absence de tout substituant, l'une des liaisons étant une covalence, l'autre une électrovalence · un des atomes de carbone possède un octet complet, l'autre un sextet :

$$\begin{array}{c} \quad H\ \ H \\ \quad \ \,\ddot{}\ \ \ \ddot{} \\ H:C:C:H \\ \quad \ \,\ddot{} \end{array}$$

Le premier devient ainsi négatif, le second positif. La liaison éthylénique nous présente un cas particulier d'ionisation interne. Cette hypothèse, introduite par Lewis, a été brillamment défendue par Lowry [1], qui conteste d'ailleurs la polarité alternante de

[1] *Voir*, notamment, *Trans Chem. Soc.*, 1923, p. 823.

Lapworth et Robinson ailleurs que dans la région de la chaîne carbonique formée par des liaisons doubles ou conjuguées.

Cette polarité alternante se retrouve dans l'anneau benzénique, mais elle peut être exaltée par la présence de substituants également doués de polarité. Lowry croit que deux substituants de même polarité tendent à se placer en position méta (les atomes d'hydrogène ont même polarité). Il invoque notamment le fait que la résorcine s'obtient par fusion d'un grand nombre de dérivés aromatiques avec la potasse. On peut objecter à cet argument que Bamberger a montré que OH tend à se placer en *ortho* et *para* par rapport à lui-même (1), car en oxydant le phénol par $K^2 S^2 O^8$, il a obtenu de la pyrocatéchine et de l'hydroquinone et Elbs a constaté que le même agent d'oxydation transforme l'orthonitrophénol en orthonitrohydroquinone.

La théorie de la polarité des liaisons doubles ou, plus exactement, l'hypothèse de l'existence d'une électrovalence rend heureusement compte de l'activité spéciale de ce type de liaison et notamment de propriétés additives dues au champ de force de l'électrovalence.

Cependant, il est des faits qu'il est difficile d'expliquer et, notamment, le peu d'aptitude à l'échange des halogènes fixés sur une liaison double. C'est bien là une influence médiate. Si l'halogène doit exalter la polarité de l'atome de carbone sur lequel il est fixé, la réciproque est vraie; or, c'est plutôt le contraire qui s'observe. Dans le dibrométhylène symétrique, par exemple, l'un des atomes de brome devrait être plus mobile que l'autre et plus mobile que celui du bromure d'éthylène. On n'observe rien de semblable.

On pourrait invoquer, à l'appui de la théorie de la polarité des doubles liaisons, la facilité avec laquelle s'oxydent à l'air les éthylènes polyhalogénés dissymétriques, tel $C\,Br^2 = CH^2$; la fixation de deux atomes de brome sur le même atome de carbone exaltant singulièrement sa polarité. Cependant, j'ai constaté que $C\,Fl^2 = CH^2$ ne s'oxyde pas à l'air, tandis que $C\,Br\,Fl = C\,Br\,Fl$ le fait avec la plus grande facilité en donnant du fluorure de dibromfluoracétyle. Or le fluor, le plus électronégatif des éléments

(1) *Journ. Prakt. Chem*, 1903, p. 486.

devrait bien plus que le brome augmenter la polarité de l'atome de carbone sur lequel il est fixé [1].

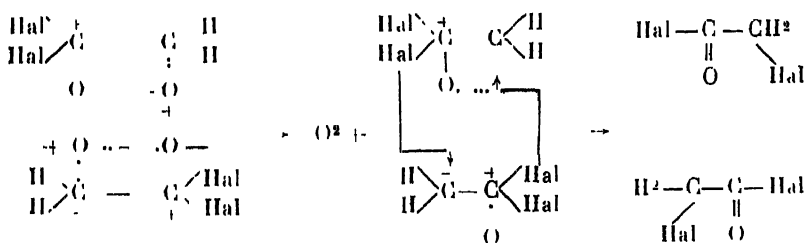
L'hypothèse de l'existence d'une électrovalence dans les liaisons doubles nous amène ainsi très naturellement à l'examen d'une interprétation des influences médiates que l'on peut opposer à la théorie de la polarité induite ; c'est la raison qui nous a amenés à lui consacrer quelques lignes dans ce rapport (*voir* p. 200).

L'influence médiate par continuité dans la chaîne carbonique, qu'on l'explique par l'affinité variable ou par la polarité alternante induite, est contradictoire de certains faits et ne saurait fournir d'explication satisfaisante à d'autres. J'ai déjà signalé par exemple, l'anomalie flagrante des acides halogénés 1.3 ; d'autre part, comment interpréter à l'intervention de l'action par continuité la différence du caractère acide dans les acides bibasiques ou les oxyacides présentant l'isomérie éthylénique ?

C'est de leur position relative dans l'espace et non dans la

---

[1] On trouverait peut-être à expliquer ces faits contradictoires l'oxydation a lieu sans doute par formation intermédiaire d'un peroxyde

```
Hal\ +              H                  Hal\ +     /H          Hal—C—CH²
Hal/ C           C                   Hal/ C   C<                 ‖   \
                 :  H                     |     \H               O    Hal
   O            -O                        O. ...↑
                 +       + O² +-    ┌──────────┘        →
 + O .. -      .O —                 ↓
H  :            /Hal             H\ -    +/Hal          H²—C—C—Hal
   >C   —    C                     >C — C                  /  ‖
H/ -          \ Hal              H/      \Hal            Hal  O
                +                         O
```

Un atome d'halogène doit abandonner l'atome de carbone positif pour faire place à l'atome d'oxygène J'ai montré que lorsque les deux atomes d'halogène sont différents, c'est toujours le moins métalloïdique qui s'échange contre l'oxygène Il est probable que l'atome de fluor dont l'affinité pour le carbone est supérieure à celle de l'oxygène ne cède pas sa place à ce dernier, même pour passer sur l'atome de carbone moins positif de la molécule voisine, le complément critique d'énergie n'étant pas fourni ; ce qui expliquerait que $CFl^2 = CH^2$ et $CFl^2 = CFl\,H$ ne s'oxydent pas En fait, dans l'oxydation d'un éthylène fluoré, je n'ai jamais constaté l'échange du fluor contre l'oxygène.

Le fait que $C^2\,Cl^3\,H$ est moins aisément oxydable que $C^2\,Br^3\,H$ s'interpréterait de même. La théorie de la polarité des liaisons doubles trouverait ainsi une confirmation plutôt qu'une infirmation.

chaîne que dépend l'activité des groupements qui retentissent l'un sur l'autre. Aussi, n'est-ce plus par l'intermédiaire des atomes qui les séparent que nous pouvons interpréter leurs rapports indiscutables, mais par des champs de force, avec leurs lignes et leurs tubes de force qui constituent les éléments des liaisons valentielles.

Le fractionnement de la valence, dont certaine école attribue volontiers la paternité à Thiele, a été proposé si je ne me trompe, pour la première fois, par Schutzenberger [1]. Mais il ajoutait : « Disons maintenant de suite qu'il ne nous semble pas possible en pratique, ni utile de substituer une semblable notation à celle qui a cours aujourd'hui.

» D'une part, en admettant que la théorie du partage des valences soit fondée et exacte, nous ne sommes nullement renseignés sur la manière dont ce partage a lieu et il resterait à trouver les moyens d'arriver à la solution pratique de cette question.... »

Peut-être, mieux armés aujourd'hui, pourrions-nous trouver ces moyens. C'est là, semble-t-il, l'un des buts essentiels auquel doit tendre la chimie générale et en particulier la chimie organique.

Kauffmann est le premier à notre connaissance qui ait utilisé systématiquement la divisibilité des valences, la notion du champ valentiel et de lignes de valence, à l'interprétation des influences médiates [2]. Les lignes de valence, dit Kauffmann, se distinguent des lignes de forces électriques ou magnétiques en ce qu'elles n'ont pas de polarité.

Puis il pose une série de postulats, dont le plus intéressant à retenir est le suivant :

Le nombre de lignes de valence émis par valence entière est le même pour tous les atomes. Ce nombre est ce qu'il appelle le nombre normal N.

On remarquera que cette proposition revient à fractionner les anciennes valences en N valences partielles ou à multiplier par N l'atomicité d'un élément.

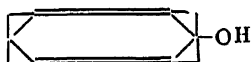
---

(1) *Leçons de Chimie générale*, p. 121. Schutzenberger dit même explicitement, page 122, que dans l'alcool méthylique, l'oxygène peut être lié aux quatre atomes d'hydrogène et que c'est au fractionnement de la valence qu'il faut attribuer la fonction acide du nitrométhane (p. 126).

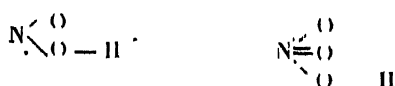
(2) *Die Valenzlehre, Enke*, Stuttgart, 1911.

La différence d'intensité de liaison entre deux atomes s'explique de deux manières : 1° les atomes n'échangent pas entre eux une valence entière, parce qu'ils émettent vers d'autres atomes une partie de leurs lignes de valence; 2° les lignes de valence sont plus dispersées, le champ plus étalé. Les deux facteurs peuvent intervenir simultanément. La première explication ne diffère de celle de Lapworth que parce que pour Kauffmann ce nombre de fractions de valence peut être supérieur à 2 ou à 3 (*voir* plus haut). La dispersion du champ est, au contraire, une notion qui n'apparaît pas dans la théorie de l'influence par continuité et qui peut être d'une grande fécondité. C'est à la dispersion des lignes de valence que Kauffmann attribue la mobilité chimique. C'est notamment la grande dispersion des lignes de valence qui caractérise les liaisons multiples; elle facilite la saisie des atomes extérieurs à la molécule et, par conséquent, les phénomènes d'addition.

Dans les liaisons conjuguées, des lignes de force nécessairement fortement dispersées relient les atomes 1 et 4 et forment ainsi autour de la molécule un véritable filet; lorsqu'une molécule XX' sera happée par ces lignes de force, elle sera fixée en 1.4 et d'autant plus sûrement que les lignes de force seront plus serrées, ce qui revient à dire que le champ 2.3 est moins dense.

Cette manière de concevoir les liaisons conjuguées est certainement très supérieure à celle de Thiele. C'est aussi par le fractionnement de la valence des atomes de carbone et la dispersion des lignes de force que Kauffmann explique la fonction des chromophores et surtout des auxochromes, et il y a une analogie incontestable entre son interprétation et celle de Baly, attribuant les mêmes fonctions à l'ouverture du champ de force de la molécule. Le rôle des auxochromes est de disperser le champ valentiel des atomes de carbone 2.4 et Kauffmann représente par exemple la molécule de phénol par le schéma :

Il n'est sans doute pas opportun de discuter ici la théorie élaborée par le même auteur pour interpréter les phénomènes de fluorescence et de luminescence des composés aromatiques ainsi que les relations entre la nature de l'auxochrome et du chromophore et la position des bandes d'absorption : on ne saurait notamment suivre Kauffmann dans ses considérations sur l'équivalence entre la somme des lignes de valence échangée entre l'auxochrome et le noyau et le complément de valence qu'il reçoit de l'atome de carbone sur lequel il est fixé principalement. De même, dans la distinction subtile qu'il fait entre la quatrième et la cinquième valence de l'azote. Il y a, dans tout cela, des artifices explicatifs vraiment forcés.

Mais Kauffmann, un des premiers, et certainement avant Hantzsch, a formulé l'hypothèse que, dans les acides organiques, l'atome d'hydrogène ionisable était uni par une part de valence à l'oxygène carboxylique. Il a même été plus loin et a affirmé que la mobilité de cet atome dépend de l'importance du fractionnement de sa valence. Le caractère acide d'une combinaison augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène (Ex. : H^2SO^3 et H^2SO^4, NO^2H et NO^3H); plus grand ainsi est le nombre de faisceaux de lignes de valence en lesquels se partage la valence de l'atome d'hydrogène et plus l'acide est fort :

$$N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O - H\end{matrix} \qquad\qquad N\begin{matrix} O \\ = O \\ O \end{matrix} \quad H$$

Il dit que si H^2PtCl^6 est ionisable, c'est parce que le champ de valence de H se partage sur les six atomes de chlore.

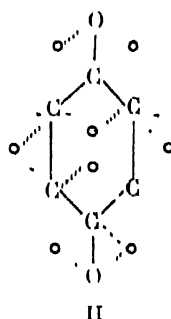
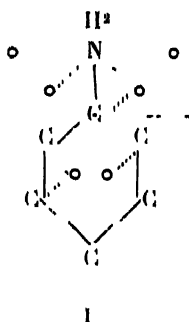
On peut cependant se demander pourquoi l'acide chlorhydrique dans lequel un tel fractionnement est impossible est le plus fort des acides.

A l'époque à laquelle Kauffmann développait ces idées, nos conceptions sur la constitution de l'atome étaient loin de répondre à ce qu'elles sont aujourd'hui.

Cependant, déjà, on s'accordait à attribuer aux électrons le rôle d'organe de liaison entre les atomes, et Kauffmann consacre quelques pages à la répartition électronique dans certains groupements et notamment dans quelques auxochromes. Admettant

que dans l'auxochrome NH^2, l'azote est devenu pentavalent, il représente ses liaisons par le schéma I; de même, dans la quinone, il conçoit une répartition électronique par le schéma II :

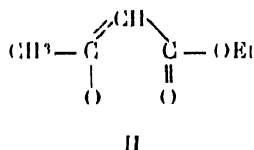
I

II

Si l'on ne peut méconnaître ce que ces conceptions ont d'arbitraire, attendu qu'elles ont pour objet de concilier la répartition des lignes de valence avec la proposition que dans les corps luminescents il y a des liaisons doubles parallèles et dont la valeur est très douteuse, nous n'y voyons pas moins une tentative d'expliquer les relations médiates non par continuité, mais par la mise en commun d'un électron avec plusieurs atomes.

La mise en commun d'un proton avec plusieurs atomes a d'ailleurs été proposée par Hantzsch, et Lowry s'en est fait un protagoniste convaincu.

C'est ainsi qu'il donne à l'éther acétylacétique et aux corps du même type une structure hexagonale, l'atome d'hydrogène y jouant le même rôle que les métaux dans les dérivés métalliques correspondants, lesquels sont incontestablement des complexes :

$$CH^3 - C(-O) = CH - C(=O) - OEt$$

H

Mais si l'on est prêt à admettre le fractionnement du champ d'un ion positif et dans le cas limite d'un proton, pourquoi ne pas étendre cette notion au champ des électrons ?

N'a-t-on pas été amené à le faire pour les édifices cristallins ?

Cependant, dès qu'il s'agit de valences non polaires, on semble

s'y refuser et si l'on est à peu près unanime à admettre qu'un électron partage son champ entre deux atomes dans une covalence, on ne consent pas à aller plus loin et l'on considère même cette distinction comme la différenciation essentielle de la covalence et de la valence polaire.

Encore faut-il, pour qu'un électron puisse être pris en commun par deux atomes, qu'il ait au moins un compagnon pour s'associer à son sort. Mais, dès que de nouveaux électrons viennent se joindre à eux pour constituer une liaison double ou une liaison triélectronique, on admet que la dispersion de leur champ électronique est possible, la valence supplémentaire devenant polaire ou tout au moins polarisable.

Je ne saisis pas très bien la raison du privilège accordé à deux électrons de vivre en bons termes l'un à côté de l'autre, tandis que le troisième et le quatrième deviennent des intrus.

Il semble bien que cette manière de voir est un corollaire de la mise en commun de deux électrons pour la formation de l'octet; dans cette conception de la liaison non polaire, on a admis implicitement que deux systèmes atomiques ont des titres égaux aux deux électrons. Essai intéressant sans doute d'expliquer la liaison non ionique, mais qui semble devoir être bientôt profondément modifié, sinon abandonné. Car il est très probable que l'octet parfait n'existe guère que dans le diamant et quelques autres molécules formées d'atomes identiques; encore faut-il faire des réserves sur ce point.

Peu à peu s'impose la notion qu'entre la liaison hétéropolaire parfaite où un atome est intégralement dépouillé d'un électron et la covalence idéale dans laquelle les droits à l'électron des deux atomes sont strictement égaux, il existe tous les degrés de transition. Il y a d'ailleurs à la conception de la mise en commun de deux électrons appartenant également aux deux coques électroniques constituant l'octet de chacun des atomes une objection sur laquelle il semble que l'on n'ait guère insisté. Les électrons communs doivent avoir à la fois le quantum de chacune d'elles et leur fréquence par conséquent doit être simultanément celle des autres électrons des deux enveloppes corticales dont ils font partie. Il est bien difficile d'admettre que, dans une molécule hétéroatomique, les électrons des orbites extérieures des divers

atomes aient tous même quantum; on doit donc en conclure que les électrons de liaison dite covalentielle ne sont pas solidaires des autres électrons de la coque externe. De plus, ils ne seront dans des positions symétriques par rapport au noyau positif des deux atomes que dans des cas exceptionnels, ils seront généralement plus solidaires de l'un d'eux. Si une covalence a, de ce fait, un caractère plus ou moins hétéropolaire, il n'y a plus de raison pour refuser aux électrons de covalence la faculté de disperser leur champ de force vers d'autres atomes. On ne peut guère concevoir qu'un électron n'intervienne pas effectivement dans le champ de tous les atomes d'une molécule, lorsqu'il n'en est pas trop éloigné, et cette irradiation de son champ peut expliquer bien des relations médiates.

Nous avons déjà parlé notamment de l'interprétation des propriétés des liaisons conjuguées; le pouvoir d'orientation dans les dérivés aromatiques est, nous semble-t-il, également justifiable d'une même explication.

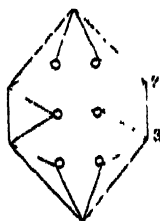
Dans les substituants de première classe typiques tels OH et NH^2, l'atome fixé directement sur le noyau n'utilise à ses liaisons qu'une partie de ses électrons périphériques : quatre de ces électrons dans l'oxygène, deux dans l'atome d'azote sont encore disponibles.

Dans les substituants de seconde classe NO^2, SO^3H, CO^2H, tous les électrons périphériques sont au contraire bloqués dans des covalences et leur mobilité est, de ce chef, moins grande.

Si, dans l'atome d'azote, tous les électrons périphériques sont utilisés à assurer des liaisons interatomiques, le pouvoir d'orientation change et dans les corps du type $C^6H^5NX^3$ la substitution se fait en métaposition (*voir* Vorlander, *loc. cit.*).

Il est admissible que les électrons non partagés, décrivant des orbites elliptiques, influencent les atomes d'hydrogène placés en 2.6 et 4, créant ainsi un champ orienté vers ces positions et rendant l'hydrogène plus mobile. L'électron ou les électrons orbitant vers la position para seraient déterminants de la mobilité caractéristique de l'hydrogène en position para et surtout des transpositions fréquentes, telles la transformation de $C^6H^5.NHOH$ en *p*-aminophénol, pour ne citer qu'un seul exemple.

La position méta serait protégée par l'électron le plus central

de la liaison 2.3 dans la formule triélectronique de Stark, tandis que les positions 2.6 sont encore accessibles par l'extérieur. mais moins aisément que 4, cette position est donc favorisée.

On pourrait objecter que le chlore, le brome et l'iode qui disposent de six électrons non engagés dans une valence devraient, dans ces conditions, être des substituants plus actifs que OH, alors que l'on observe le contraire. Cependant, il n'est rien moins que certain que les électrons de l'atome de chlore, par exemple, soient équivalents et Bohr considère comme probable que l'octet de l'ion de chlore comprend deux sous-groupes à symétrie tétraédrique. Il est possible, en outre, que les deux électrons non utilisés dans une liaison homéopolaire dans le sous-groupe aient une orbite trop peu excentrique pour s'approcher des atomes de carbone placés en ortho et para.

Quant au fluor, il est le moins actif des substituants de première classe, et il est bien difficile d'expliquer le fait en invoquant la théorie de la polarité induite ou de la capacité affinitaire, étant donné le caractère électronégatif de cet élément ou son énorme affinité pour le carbone.

Mais si l'on accepte l'hypothèse que j'ai émise [1] sur la constitution de la coque électronique de l'atome de fluor dont 6 des 7 électrons périphériques constitueraient un groupe à symétrie octaédrique très robuste et, par conséquent, peu actif, le septième électron intervenant seul dans les liaisons valentielles de cet élé-

---

[1] Cet essai d'explication des phénomènes de substitution dans l'anneau benzénique par l'orientation d'orbites elliptiques des électrons disponibles peut être rapproché d'une interprétation analogue de la covalence imaginée par C.-A Kno r (*Zeit. fur anorg. Chem.*, t 129, p. 109) qui suppose que la liaison homopolaire se fait par des électrons orbitant dans un plan comprenant la ligne des centres des atomes : dans la liaison homopolaire idéale, l'orbite aurait pour foyers les deux noyaux des atomes reliés.

ment, on voit que le champ extérieur sera très faible et le pouvoir d'orientation si médiocre du fluor s'explique aisément.

Cependant, on reconnaît qu'il est plus malaisé d'interpréter dans cette hypothèse le pouvoir d'orientation du méthyle qui devrait être un substituant de deuxième classe. S'il est vrai que thermochimiquement et réfractométriquement comme Perkin et moi l'avons montré, il se rattache à ce groupe, il oriente cependant en para et ortho. On devrait supposer que les électrons n'y sont pas complètement bloqués (1).

On peut évidemment substituer à la notion dynamique d'orbites orientées vers certains atomes la notion statique de tubes de force.

A côté des faits d'ordre chimique qui militent en faveur de la dispersion du champ des électrons périphériques sur des atomes plus éloignés que ceux dont ces électrons dépendent directement, il est de nombreuses constatations d'ordre physico-chimique qui corroborent cette proposition. Il est hors de doute que les soi-disant constantes atomiques qui interviennent dans les propriétés physiques ne sont pas des constantes et que, notamment, la réfraction, le pouvoir rotatoire magnétique, le volume atomique varient, non seulement avec la nature des éléments dont l'atome est le voisin immédiat, mais encore avec sa place dans la molécule.

J'ai montré que la réfraction atomique de l'hydrogène augmente avec la longueur de la chaîne carbonique dans les hydrocarbures saturés normaux. Il ressort des recherches d'Eykman que la valeur réfractométrique de OH tertiaire est différente de celle de ce groupement dans les alcools primaires et secondaires, que dans les cétones la réfraction de même que la dispersion du groupe CO augmente à mesure qu'il se rapproche de l'extrémité de la chaîne.

L'exaltation de la réfraction et de la dispersion trahit une mobilité plus grande des électrons de valence et, par suite, une concentration moindre de leur champ. Or, dans les cétones, plus la dissymétrie de la chaîne par rapport au carbonyle est élevée, plus sera considérable l'épanouissement des lignes de force partant de ce groupe, et notamment de l'oxygène, pour atteindre les atomes éloignés, en raison de la distance plus grande à franchir.

Parmi les éléments dont les propriétés physiques se prêtent le

(1) *Voir*, notamment, *Bull. Soc. chim. France*, 1924, p 1561.

mieux à l'étude des relations médiates, il faut citer en première ligne le fluor, parce que c'est l'un des atomes les plus simples et qu'il ne met jamais en jeu plus d'un électron valentiel.

Or, j'ai pu montrer que la variation de réfraction moléculaire qu'entraîne la substitution H → Fl dans les hydrocarbures saturés augmente à mesure que la chaîne s'allonge. Mais tandis que cette variation est négative, la réfraction moléculaire diminuant du chef de la substitution, elle devient positive dans l'alcool éthylique, ses éthers et dans l'acide acétique et ce, d'autant plus que le nombre d'atomes d'hydrogène substitués augmente.

L'influence médiate est ici indiscutable. Dans les hydrocarbures, la présence du fluor diminue le champ électronique de la molécule, tandis que dans les dérivés oxygénés elle l'augmente. Comme il est peu probable qu'il existe un champ fluor-oxygène, ce sont sans doute les électrons de l'oxygène et non ceux du fluor dont le champ s'épanouit davantage. Ce fait pourra être mis en rapport avec certaines particularités que présentent les températures d'ébullition.

Particulièrement curieuse est l'énorme dépression que la substitution fluorée détermine dans l'éther α fluor-cinnamique $C^6H^5-CH=CFl-CO^2Et$; elle est telle que la réfraction atomique du fluor deviendrait négative. Le méthyle et le chlore ont une action dépressive de très loin inférieure [1]. Il y a, du fait de la substitution fluorée, réduction exceptionnelle de la dispersion du champ électronique de la conjugaison.

Au nombre des faits qui dans le domaine de l'électro-optique montrent le mieux l'influence médiate, il nous paraît que la dispersion des composés organiques fluorés est l'un des plus saillants. La substitution fluorée donne lieu à une diminution de la dispersion supérieure à la dispersion atomique moyenne de l'hydrogène, si bien que la dispersion atomique du fluor serait négative.

Comme les composés fluorés ne paraissent pas posséder de bandes d'absorption dans le voisinage immédiat du spectre visible, on ne peut expliquer le fait par une dispersion anormale et il faut admettre que la substitution fluorée ne limite pas son influence au groupement CH dans lequel elle s'effectue, mais s'étend à d'autres électrons valentiels qui, selon la théorie de

[1] V. Auwers, *Ber.*, t. 45, p. 2781.

Drude et Langevin, sont responsables de la dispersion. La modification électromagnétique apportée à l'ensemble de la molécule abaisse la dispersion au point que la valeur apparente de la substitution H > Fl devient négative.

Je rappellerai que Richardson (1) a, d'ailleurs, été amené à introduire dans la formule de Drude un facteur η exprimant l'influence réciproque des électrons voisins, la formule prenant la forme

$$n^2 - 1 = a_0 + \Sigma \eta u \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2},$$

dans laquelle λ est la période propre de chaque électron responsable de la dispersion. Cette formule met nettement en évidence la dépendance de la réfraction atomique de la nature et de la position des autres atomes consécutifs de la molécule.

D'autre part, le pouvoir rotatoire magnétique est lié à la dispersion $\frac{dn}{d\lambda}$ par une relation de la forme

$$\Delta = K\lambda \frac{dn}{d\lambda}.$$

Les remarquables travaux de Perkin ont montré la variabilité du pouvoir rotatoire magnétique avec la position des groupements fonctionnels, et nous rappellerons aussi que l'exaltation considérable qui s'observe dans l'aniline s'atténue jusqu'à disparaître parfois complètement lorsque l'azote devient pentavalent, comme dans le chlorhydrate de diméthylaniline. Ce fait doit être mis en parallèle avec la variation du pouvoir d'orientation constaté par Vorländer (*voir* p. 225).

L'existence de champs intérieurs, et de la mise en commun d'électrons que n'expriment pas nos formules grossières, se manifeste encore par les valeurs de la susceptibilité magnétique des substances organiques, de la connaissance desquelles nous sommes essentiellement redevables à Pascal. Parmi les faits nombreux que l'on peut invoquer, nous ne signalerons que l'un des plus saillants : la dépression de la susceptibilité qui s'observe dans les dérivés bibromés vicinaux. Presque égale à celle que détermine une liaison

(1) *Philos Mag*, 1916, p 232 et 454.

éthylénique, elle trahit l'existence d'une liaison entre les deux atomes d'halogène voisins, et Pascal l'estime à environ les $\frac{1}{4}$ de la liaison éthylénique.

Le diamagnétisme étant une conséquence nécessaire de la constitution électronique des atomes, les champs magnétiques résultant du mouvement orbitaire des électrons doivent agir sur les électrons des atomes voisins, modifier leur période au même titre que les champs extérieurs. Il en résulte une influence médiate qui n'a guère été étudiée et que l'on a même cru pouvoir être négligée. Cependant un électron dont la fréquence est de 10^{15} corr spondant à $\lambda = 0^{\mu},3$, crée un champ dont l'intensité à 10^{-8} cm est de 8000 gauss. Les électrons qui interviennent dans les bandes d'absorption de l'ultraviolet proximal peuvent, par conséquent, produire des champs assez intenses pour modifier sensiblement la période de leurs voisins immédiats et influencer ainsi la fonction chimique des atomes auxquels ces derniers appartiennent.

L'étude des propriétés électromagnétiques n'est pas la seule qui trahisse l'existence de liaisons médiates. La détermination du volume atomique, tel que l'ont défini Kopp et Schiff, fournit également à cet égard une documentation intéressante. Nous rappellerons notamment les observations de G. Le Bas relatives aux hydrocarbures saturés à chaîne ramifiée dont le volume atomique est inférieur à celui des hydrocarbures normaux, mais devient particulièrement petit lorsque, comme dans le diisop opyle, les quat e méthyles sont vicinaux deux à deux.

L'auteur attribue l'importance de la contraction à une interaction des groupements méthyle; nous dirons qu'entre ceux-ci existe un champ électronique. G. Le Bas fait remarquer qu'à cette contraction correspond un abaissement du point d'ébullition. Il n'est, en effet, sans doute pas de propriété physique qui décèle plus nettement l'existence de relations interatomiques médiates que la volatilité, seulement ces relations n'affectent plus des atomes d'une même molécule, mais sont intermoléculaires. Cohésion, association moléculaire, ce terme étant pris dans une acception très large, ne sont que des manifestations de l'affinité. Les électrons corticaux émettent des lignes de force vers les noyaux atomiques des molécules voisines; plus cette émission est importante, plus grande sera la chaleur latente de vaporisation.

Les corps dont les molécules ont un champ fermé, dont les électrons ne dispersent pas leurs lignes de force auront, par contre, une grande volatilité et toute cause qui entrave la dispersion du champ doit exalter cette volatilité en diminuant la cohésion. La variable qui, dans l'équation d'état des fluides, exprime l'action de ces champs intermoléculaires est le terme a de l'équation de Van der Waals. Van Laar a montré que a ou plus exactement que $a^{\frac{1}{2}}$ est une fonction de caractère additif, mais il lui assigne une signification purement physique (1); la cohésion n'étant, à aucun degré, une propriété spécifique, c'est-à-dire purement chimique. En d'autres termes, la puissance attractive d'un atome reste constante quel que soit l'atome sur lequel elle s'exerce, et si μ_a et μ_b sont les masses attractives efficaces de deux atomes a et b, leur attraction réciproque sera $\mu_a \times \mu_b$.

Il nous paraît assez difficile de souscrire sans réserve à cette proposition si l'on admet que, du fait du voisinage d'un autre atome, les orbites électroniques se déforment et si l'on tient compte de la variabilité des soi-disant constantes atomiques, car Van Laar pense que la masse attractive dépend notamment de la vitesse et de l'amplitude d'oscillation des électrons. Cependant, en première approximation on peut reconnaître à $\sqrt{a}$ un caractère d'additivité, et dès lors il est intéressant de constater que certaines configurations moléculaires annihilent la part contributive de l'un des atomes constitutifs, supprimant donc son champ extramoléculaire. Tel est notamment le cas pour CH^4, CCl^4 dans lesquels le champ attractif du carbone est complètement annihilé par « l'action ombrageante » des quatre atomes de chlore ou d'hydrogène.

A côté de cette action ombrageante, la valeur de $\sqrt{a}$ est dépendante d'influences constitutives, et Berthoud a notamment montré (2) que dans les alcools elle a pour OH une valeur particulièrement élevée.

L'hypothèse que le a de l'équation de Van der Waals est une fonction des champs électroniques a été développée plus récemment encore par Debye (3), qui a cherché à déduire la valeur de a

(1) *Journal de Chimie physique*, 1915, p. 17.
(2) *Journ. de Chimie physique*, 1918, p. 245.
(3) *Zeit. für Phys.*, 1920, p. 178, et 1921, p. 302.

en fonction du moment électrique des molécules, de leur diamètre et de leur constitution.

On pourrait faire l'opération inverse; l'étude expérimentale de a et par extension des tensions de vapeurs nous conduiraient ainsi à une meilleure connaissance des champs électroniques. Mais on ne peut se garder cependant d'un certain scepticisme; les applications de l'équation de Van der Waals dans le domaine expérimental n'ont pas toujours été couronnées de succès. Provisoirement nous devons donc nous borner à des résultats d'ordre plutôt qualitatifs : ils ne sont pas négligeables. Ils montrent qu'à un renforcement ou à une condensation du champ intramoléculaire correspond une augmentation de la volatilité, tandis que la dispersion du champ entraîne une élévation du point d'ébullition.

Un des faits les plus probants à cet égard est connu depuis longtemps : c'est l'abaissement du point d'ébullition dans les dérivés bihalogénés, à mesure que les deux atomes d'halogène sont plus rapprochés; il est à rapprocher des conclusions que Pascal a tiré de l'étude de la susceptibilité magnétique des mêmes composés (*voir* p. 229).

Il en est de même dans les hexanes et les octanes; plus les méthyles sont voisins, plus le point d'ébullition s'abaisse. Par contre, dans les hydrocarbures diéthyléniques normaux, notamment les hexadiènes, le point d'ébullition s'abaisse avec la distance qui sépare les doubles liaisons :

	Point d'ébullition.
$CH^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH - CH^2$..........	59°,3
$CH^2 = CH - CH^2 - CH - CH - CH^3$..........	64-66°
$CH^3 - CH = CH - CH = CH - CH^3$..........	77-78°
$CH^3 - CH^2 - CH = CH - CH - CH^2$..........	72-74°

Le champ dispersé résultant de la conjugaison s'atténue à mesure que l'intervalle qui sépare les deux liaisons éthyléniques augmente.

Parmi les atomes dont les électrons peuvent partager leur champ de force sur plusieurs atomes, l'atome d'hydrogène ionisable paraît être l'un des plus favorisés et l'on sait que tous les dérivés hydroxyliques (alcools, oximes, acides) sont plus ou moins associés.

Dès 1894, j'ai formulé la proposition que l'association moléculaire ne devait pas être attribuée à l'atome d'oxygène, comme le supposait Beckmann, mais à l'atome d'hydrogène hydroxylique.

Si l'atome d'hydrogène peut, comme l'admettent Lowry et d'autres, être relié aux deux atomes d'oxygène du carboxyle, si l'orbite de son électron tend à s'incorporer plus ou moins complètement dans le champ des deux noyaux d'oxygène, il est hautement probable que cette faculté ne se limite pas à deux atomes d'oxygène d'une même molécule, mais s'étend aux atomes de molécules voisines, d'où association moléculaire, corrélative d'une élévation de la température d'ébullition.

La présence d'un atome d'hydrogène hydroxylique augmente le champ extérieur d'une molécule; d'autres éléments le réduisent. L'augmentation de la volatilité par réduction du champ extérieur apparaît particulièrement nette dans les composés fluorés organiques. Les propriétés chimiques de cette classe de corps décèlent un champ extérieur très faible, et ce d'autant plus que l'accumulation des atomes de fluor sur le même atome de carbone devient plus importante, au point que le groupement CF^3, par exemple, est d'une résistance extraordinaire, notamment à l'hydrolyse et l'hydrogénation. A cette indifférence croissante correspond une volatilité croissante comme le montre, par exemple, le tableau suivant :

	Point d'ébullition
C^6H^5 CH^2Fl	140° env.
C^6H^5 $CHFl^2$	133°
C^6H^5 CFl^3	102°
$CH^3.CO^2.C^2H^5$	77°,1
$CH^2Fl.CO^2.C^2H^5$	120°
$CHFl^2.CO^2$ C^2H^5	99°,2
$CFl^3.CO^2.C^2.H^5$	61°,5

La première substitution fluorée donne lieu à une élévation de la température d'ébullition, les suivantes à une dépression d'autant plus importante que la substitution est plus avancée Depuis longtemps M. Henry avait attiré l'attention sur le fait que l'accumulation de radicaux négatifs dans le voisinage les uns des autres a pour conséquence une augmentation de la volatilité.

Il n'est pas, à cet égard, d'exemple plus probant que celui fourni

par les nitriles des acides acétiques fluorés :

	Point d'ébullition.
$CH^3.CN$	82°,5
$CH^2Fl.CN$	81°,8
$CHFl^2.CN$	23°
$CFl.CN^3$	−61°,5

Le remplacement des 3 atomes d'hydrogène par le fluor dans l'acétonitrile abaisse donc la température d'ébullition de 144°.

L'attraction intermoléculaire, qu'elle ait conduit à la formation de polymères, dont nous devons admettre l'existence dans l'acétonitrile liquide, ou qu'elle n'entraîne qu'une interdépendance moins intime, a donc subi une réduction énorme du fait de l'accumulation de 3 atomes de fluor au voisinage du groupe CN.

Dans l'anhydride trifluoracétique, la trifluoracétone, les éthylènes bromofluorés, on reconnaît, quoique à un moindre degré, une influence analogue.

Elle se retrouve encore, mais très fortement atténuée, dans les composés similaires du chlore; par exemple, le trichloracétonitrile et l'acétonitrile ont sensiblement le même point d'ébullition, tandis que $CH^2Cl.CN$ bout à 124°. L'élévation du point d'ébullition qu'entraîne la substitution chlorée est donc compensée dans $C\,Cl^3.CN$ par l'affaiblissement du champ associant.

Les exemples de l'espèce pourraient être multipliés.

L'existence de champs intermoléculaires n'est pas seulement déterminante de la résistance à la volatilisation, elle intervient comme facteur essentiel dans d'autres propriétés physiques : viscosité, pouvoir lubrifiant; on sait notamment le rôle de l'hydroxyle et des doubles soudures dans l'exaltation de ces propriétés.

C'est aussi à elle que doit être attribuée sans doute l'influence des dissolvants et, en particulier, des dissolvants ionisants sur la marche et la vitesse des réactions; on peut supposer que les électrons pris en commun par le dissolvant et le corps dissous ont, de ce fait, un quantum plus petit leur permettant d'absorber plus aisément le complément d'énergie critique nécessaire à l'évolution de la transformation.

Mais nous ne saurions étendre ce rapport à l'étude de ces questions que nous nous bornons à indiquer.

Quant au mode de liaison électronique qui intervient dans les relations intermoléculaires, nous en savons moins encore que des liaisons interatomiques à l'intérieur des molécules. Jusqu'à présent, les représentations employées pour les unes comme pour les autres ont été essentiellement calquées sur celles qu'on utilise dans la description des champs statiques : dans ce rapport, nous avons usé également le plus souvent d'une terminologie empruntée à l'électrostatique. Mais c'est parce qu'ils sont commodes et simplifient les représentations que les modèles statiques sont préférés, et peu de chimistes croient à leur objectivité. Car nous devons sans doute trouver dans la forme et la disposition des orbites électroniques, leur excentricité plus ou moins grande, dans les champs magnétiques qu'elles créent, dans les perturbations qu'amène le voisinage de noyaux ou d'électrons voisins, l'explication des relations tant directes que médiates entre les atomes unis par ce que l'on appelle des covalences ou valences résiduelles. Et réciproquement, la documentation incomparablement riche et sûre de la chimie organique fournira les bases les plus solides pour élucider la constitution de l'atome engagé en combinaison.

Car il faut le reconnaître, si l'analyse spectrale a prodigieusement étendu nos connaissances sur la constitution et la manière d'être de l'atome isolé, du moins pour les atomes métalliques et l'hélium, les modèles atomiques qui nous sont présentés par les physiciens, ne nous permettent guère de construire une molécule et la théorie de l'octet cubique n'est qu'une hypothèse de travail.

Ce rapport est très certainement très incomplet, et l'on est loin d'avoir épuisé l'examen, même succinct, de tous les cas où l'on peut reconnaître l'existence de liaisons médiates. Peut-être lui reprochera-t-on que l'objet auquel il devait être consacré y a été quelque peu sacrifié à une discussion sur la nature de la valence. Nous avons été guidé par la pensée qu'il valait mieux limiter l'étude des relations médiates à quelques cas particuliers et discuter l'interprétation qu'on pouvait leur donner.

Si l'on nous demandait une conclusion, de trancher la question de savoir si la théorie de l'influence par continuité doit être aban-

donnée pour faire place à celle qui conçoit les relations médiates comme réalisées à l'intervention d'électrons directement en rapport avec les atomes qui s'influencent, nous répondrions qu'un tel exclusivisme est dangereux et que les deux hypothèses peuvent être admises l'une à côté de l'autre. Les influences par continuité ou par polarité induite peuvent intervenir en même temps que les prises en commun d'électrons dans la solidarité fonctionnelle.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. SWARTS.

M. Swarts résume son rapport comme suit :

Le retentissement des atomes ou radicaux sur les allures de leurs voisins immédiats peut être d'origine spatiale ou chimique.

Parmi les causes d'origine spatiale, il ne sera traité que de l'encombrement atomique.

La théorie de l'entrave stérique est souvent inconciliable avec l'observation ; l'entrave n'est pas en relation directe avec l'encombrement du groupement qui la provoque et l'on peut reconnaître qu'il y a superposition de deux effets, l'un stérique, l'autre chimique.

L'influence médiate d'ordre chimique se traduit par les modifications de mobilité chimique ou des propriétés physico-chimiques d'un atome ou d'un radical du fait de la présence d'autres groupements avec lesquels ils n'échangent pas de valence. Parmi les phénomènes de l'espèce, j'étudierai le pouvoir d'orientation dans l'anneau benzénique. Nous rappellerons les règles qui ont été formulées; parmi celles-ci celles de Vorlander et de Flürscheim cherchent à interpréter le pouvoir d'orientation, soit par une polarité alternante induite dans l'anneau par le premier substituant, soit par la théorie de la capacité affinitaire.

C'est également le principe de l'affinité variable que l'on invoque pour expliquer le sens de certaines migrations, telles que la formation des pinacolines, l'exaltation de la fonction acide, la fracture aisée de certaines liaisons carboniques, par exemple du triphenylméthane, des acides acétiques trihalogènés.

Beaucoup de faits sont en contradiction avec cette théorie qui se rattache aux conceptions de Werner. Une théorie du même genre est celle de l'atome-clef et de l'alternance de polarité induite de Lapworth, qui se rattache plus ou moins étroitement à la théorie de l'ionisation interne de J.-J. Thomson et Lowry. Dans toutes ces théories, l'influence médiate se produit par continuité à travers la chaîne carbonique.

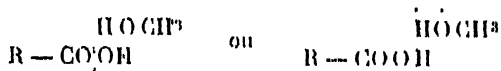
A cette manière de voir s'oppose la théorie du fractionnement du champ de force des électrons de valence qui se mettent en rapport avec d'autres atomes que ceux auxquels ils servent d'organe de liaison dans nos formules de structure usuelles. Kaufmann a usé systématiquement de cette hypothèse et Lowry a particulièrement insisté sur le fractionnement du champ de l'électron positif, le proton. J'estime qu'il faut étendre cette conception au champ de l'électron, non seulement dans la valence ionique, mais dans la covalence. Il n'y a d'ailleurs pas de démarcation nette entre les deux types de valence, et la covalence parfaite n'existe sans aucun doute que dans certaines molécules, comme le diamant.

Dans les covalences hétéro-atomiques, il faut admettre une dispersion partielle du champ des électrons vers les autres atomes de la molécule. Cette hypothèse peut rendre compte des faits d'ordre chimique et aussi de la variabilité des constantes atomiques, notamment de celles d'origine électro-optique.

La dispersion du champ de covalence vers des molécules voisines est la cause de l'association moléculaire, de la formation de cristaux, dans l'eau, de substances organiques. Elle interprète d'une manière satisfaisante les régularités que l'on observe dans les variations de volatilité provoquées par substitution.

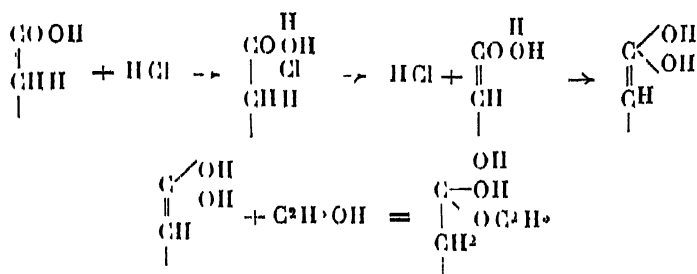
Il serait d'ailleurs peu scientifique d'exclure complètement les phénomènes de polarité induite.

M. Armstrong. — En discutant le problème de l'éthérification en rapport avec les résultats obtenus par Victor Meyer, on peut se poser la question de savoir si, dans de tels cas, la réaction doit être regardée comme comprenant le déplacement de l'hydroxyle carboxylique ou plutôt celui de l'hydrogène, d'après les schémas

$$\begin{array}{c} \quad\quad H\,O\,CH^3 \\ R - CO{:}OH \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} \quad\quad\quad \dot{H}\dot{O}\,CH^3 \\ R - COO{:}H \end{array}$$

Dans bien des cas, au moins, la réaction doit comprendre probablement le déplacement de l'hydroxyle. Pour illustrer cette manière de voir, je m'en réfère à la formation du chlorure d'éthyle comme je l'indique dans mon rapport sur « La catalyse et l'oxydation » (section 8).

Le processus d'éthérification, en présence de l'acide chlorhydrique, pourrait être représenté comme suit :

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CHH \\ | \end{array} + HCl \rightarrow \begin{array}{c} \;\;H \\ COOH \\ |\;\; Cl \\ CHH \\ | \end{array} \rightarrow HCl + \begin{array}{c} \;\;H \\ CO\,OH \\ \| \\ CH \\ | \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C\!\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} \\ \| \\ CH \\ | \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C\!\begin{array}{l} \diagup OH \\ \;\;\, OH \end{array} \\ \| \\ CH \\ | \end{array} + C^2H^5OH = \begin{array}{l} \;\;\;OH \\ C-OH \\ |\;\diagdown\, OC^2H^5 \\ CH^2 \\ | \end{array}$$

Une telle explication pourrait s'appliquer à tous les cas dans lesquels un atome de carbone adjacent au groupe CO^2H est lié à un atome d'hydrogène. Dans les autres cas, le groupe $>CO$ du carboxyle doit être probablement le point d'attache.

D'après cette explication, quand on éthérifie l'acide lactique et les ammoacides, les produits obtenus sont racémisés.

Pour ce qui a trait à la production de dérivés de substitution, je suis d'avis que les processus sont semblables à ceux considérés plus haut, dans le cas des composés ortho et para Les dérivés méta, d'autre part, seraient formés par addition préalable du réactif à la chaîne hydrocarbonée. A cet égard, je conteste l'explication donnée par M. Swarts (d'après Vorlander) de la formation de $C^6H^5NO^2$. L'acide nitrique agit comme $H + NO^3$, jamais comme $OH + NO^2$.

M Swarts. — Je ferai remarquer que l'interprétation qui a été donnée de la nitration du benzène n'est pas la mienne, mais bien celle de Vorländer. Je suis bien d'accord avec M. Armstrong pour admettre la formation d'un composé d'addition dans la nitration; les colorations rouges qui apparaissent temporairement au cours de beaucoup de nitrations en sont la preuve.

M. Jaeger. — En ce qui concerne le rapport de M. Swarts, je ferai quelques remarques. En premier lieu, je suis bien d'accord avec lui pour admettre que l'entrave ou l'empêchement stérique des atomes ou radicaux selon Victor Meyer est, en général, plutôt dû à une modification fonctionnelle provoquée par la présence

de ces substituants, qu'à une action de caractère uniquement spatiale. Mais on ne peut pas rejeter complètement l'idée d'une influence du volume de ces radicaux, comme M. Meyer l'a exprimée. Il y a des cas où il est réellement impossible de croire à une action des fonctions chimiques, mais où il faut supposer que l'influence empêchante est liée principalement, sinon exclusivement, à la fonction spatiale du substituant. Il y a vingt-cinq années, j'ai trouvé un cas d'isomorphisme touchant à l'identité, entre les deux tribromotoluènes 1.2.4.6 et 1.2.3.5 (point de fusion 68° et 52° C.). Ils forment des solutions solides en toutes proportions et leur courbe de fusion binaire est continue. On peut porter à l'ébullition ces deux corps pendant des heures et des heures avec une solution alcaline de permanganate de potassium, sans qu'il y ait trace d'oxydation, du groupe CH^3. Quand on substitue les deux atomes d'hydrogène du noyau encore présents, par deux groupes NO^2, l'isomorphisme complet est encore conservé dans les deux dérivés. Il est très invraisemblable qu'une analogie de fonction chimique entre CH^3 et Br serait ici la cause du phénomène et il me semble qu'il n'y a pas moyen d'expliquer la ressemblance des deux corps d'une autre façon, qu'en supposant une analogie étroite au point de vue *spatial* entre le groupe de méthyle et l'atome de brome. Et c'est particulièrement, comme on sait, dans les analogies des formes cristallines, que la fonction du *volume* des substituants joue un rôle prépondérant. Si l'on imagine le CH^3 du noyau remplacé par du brome, on aura le tétrabromobenzène -- 1.2.4.5; et actuellement la forme cristalline de ce composé semble, si loin qu'examinée, être tout à fait analogue à celle des tribromotoluènes mentionnés. On ne peut pas expliquer ces faits autrement qu'en admettant une identité à peu près complète des volumes de CH^3 et du brome. C'est précisément un cas envisagé par V. Meyer et, il n'est pas, dès lors, justifié de rejeter tout à fait l'idée d'une action exclusivement spatiale, telle qu'il l'a admise.

Je ferai une seconde remarque relative à l'opinion de M. Swarts en ce qui concerne la différence entre la combinaison des atomes par covalences et par valences ionogènes (électroniques). Je ne crois pas, en effet, qu'il y ait une différence réelle d'*espèce* entre les deux : l'étude des ions complexes à plusieurs noyaux métal liques et de leur ionisation nous montre qu'il y a toutes les formes

de passage entre les deux types de combinaisons. Il n'y a donc pas de différence spécifique entre eux, mais seulement une différence graduelle. C'est un des problèmes les plus importants de la chimie de nos jours, d'éclaircir la relation intime entre ces deux types de combinaisons et de leur transformation l'une dans l'autre.

M. MOUREU. — A propos des considérations générales si intéressantes que vient de nous présenter M. Swarts, et tout spécialement à propos de celles qui concernent les relations entre le champ extérieur et la volatilité, je me permettrai de rappeler le cas d'une substance curieuse, le dinitrile de l'acide acétylène dicarbonique CN — C ≡ C — CN, que j'ai fait connaître en 1909, avec un de mes élèves, Jacques Bongrand, sous le nom de sous-azoture de carbone (C^4N^2, le cyanogène ou azoture de carbone étant C^2N^2). Ce corps bout à 76°, tandis que le dinitrile éthylénique correspondant (nitrile fumarique) CN — CH = CH — CN bout à 186° (soit 110° plus haut) et le dinitrile saturé correspondant (nitrile succinique) à 266° (soit 190° plus haut) Or dans les séries de mononitriles acétyléniques R — C ≡ C — CN, éthyléniques R — CH = CH — CN et saturés R — CH^2 — CH^2 — CN, on ne trouve jamais de tels écarts entre les points d'ébullition quand on passe du nitrile acétylénique au nitrile éthylénique ou au nitrile saturé correspondant, ces écarts étant le plus souvent de l'ordre de quelques degrés

On voit ainsi que l'exemple du sous-azoture de carbone apporte en faveur de la thèse de M Swarts un argument d'un certain intérêt, qui tire sa force de la nature très particulière de ce composé, où les groupes CN, du point de vue où nous nous plaçons ici, peuvent être rapprochés du groupe C Fl^3 dont l'influence remarquable sur la volatilité des molécules qui le contiennent a été si bien mise en évidence par M. Swarts.

M. LOWRY. — M. Swarts a discuté dans son rapport presque toutes les questions controversées de la chimie actuelle et je ne veux que me reporter brièvement à quelques-unes d'entre elles, spécialement à celles au sujet desquelles M. Swarts a prononcé mon nom. Je rappelle à mes collègues que Sir William Bragg, qui a assisté au dernier conseil comme professeur de physique, a

été converti (peut-être sous l'influence de ce conseil) et est actuellement professeur de chimie à la « Royal Institution ». Il est ainsi un des successeurs de Davy et de Faraday. Il est donc évidemment important que les chimistes puissent présenter leurs problèmes dans une forme telle que leurs collègues physiciens puissent les comprendre et s'intéresser à eux, même si une conversion complète, comme celle qui vient d'être mentionnée, ne doit pas avoir lieu.

L'objet de cette intervention est pour une part d'essayer de présenter sous cette forme le problème de la transmission de l'affinité qui a été le sujet principal du rapport de M. Swarts.

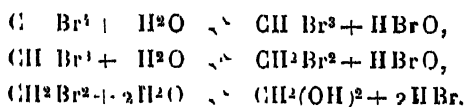
a. Je me déclare en accord complet avec M. Swarts pour ce qui touche l'empêchement stérique. Les composés idéaux pour confronter l'hypothèse de l'encombrement spatial sont les composés fluorés, puisque M. Swarts a montré que les atomes de fluor occupent même moins d'espace que l'hydrogène et doivent par conséquent aider l'éthérification au lieu de l'empêcher, comme on le constate en réalité.

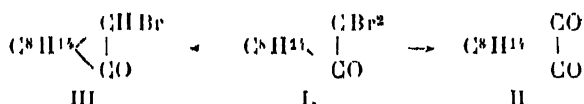
Le meilleur et peut-être l'unique argument pour conserver la doctrine de l'encombrement spatial doit être trouvé dans la conclusion du professeur Bragg, d'après laquelle les noyaux d'hydrogène sont complètement enveloppés par les électrons de l'atome auquel ils sont attachés. Si l'on adopte ce point de vue, le fait que le remplacement de l'hydrogène par le fluor produit une contraction dans le volume total de la molécule, ne serait pas incompatible avec l'idée que le fluor produit un gonflement local qui est absent dans l'hydrure correspondant.

b. Pour ce qui touche la question fondamentale de la transmission de l'affinité, il est possible de résumer les faits sous deux titres :

I. *Influence des radicaux négatifs ou à caractère acide.* — Quand des radicaux négatifs, tels que les halogènes, sont accumulés, ils tendent à éliminer l'un d'entre eux avec une charge positive, c'est-à-dire qu'il se produit entre eux une telle compétition pour des électrons qu'un atome est jeté par-dessus bord sans son complément normal d'électrons, laissant une part plus

considérable aux autres. Ainsi dans le cas de $C\,Br^4$ l'action d'un alcali produit une hydrolyse qui peut être représentée comme suit :

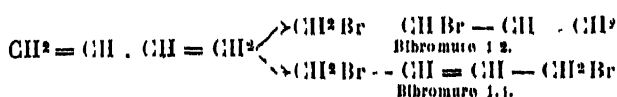
$$C\,Br^4 + H^2O \rightarrow CH\,Br^3 + H\,Br\,O,$$
$$CH\,Br^3 + H^2O \rightarrow CH^2Br^2 + H\,Br\,O,$$
$$CH^2Br^2 + 2H^2O \rightarrow CH^2(OH)^2 + 2\,H\,Br.$$

Dans les deux premières étapes, le brome est éliminé sous forme de $H\,Br\,O$, c'est-à-dire qu'un atome de brome, chargé positivement, est éliminé, en combinaison avec un ion hydroxyle et non pas en tant qu'acide bromhydrique (Br combiné avec H). De la même manière, le dibromo-camphre I ne peut pas être hydrolysé en camphrequinone II, mais est réduit par les alcalis en camphre monobromé III :

$$\underset{\text{III}}{C^8H^{14}\left<\begin{matrix}CH\,Br\\ |\\ CO\end{matrix}\right.} \leftarrow \underset{\text{I.}}{C^8H^{14}\left<\begin{matrix}C\,Br^2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.} \rightarrow \underset{\text{II}}{C^8H^{14}\left<\begin{matrix}CO\\ |\\ CO\end{matrix}\right.}$$

Ce composé monobromé, qui possède moins de groupes négatifs, est stable dans les conditions qui conduisent à une réduction du composé dibromé. Ce phénomène est identique à beaucoup d'égards à celui de l'influence de radicaux à caractère acide sur la force des acides organiques dans lesquels ces radicaux à caractère acide favorisent la séparation d'un atome d'hydrogène positivement chargé.

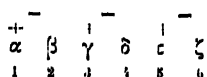
II. *Loi d'alternance.* — Cette action des radicaux négatifs diminue avec la distance entre les atomes ou les radicaux en question, mais se produit toujours dans la même direction, c'est-à-dire que les radicaux à caractère acide favorisent toujours la séparation d'un proton d'un acide organique et ne l'empêchent jamais. D'autre part, on connaît d'autres cas d'une alternance de propriétés des atomes consécutifs; ainsi il y a une alternance régulière dans les points de fusion des séries paires et impaires des acides organiques, mais dans ce cas le phénomène semble dépendre d'une configuration en zigzag de la chaîne hydrocarbonée et non pas d'une distribution alternante d'affinités chimiques. Cette explication mécanique a été confirmée par l'analyse aux rayons X

de pellicules de ces composés, comme on le voit dans le rapport de Sir William Bragg.

La loi d'alternance, appliquée aux propriétés chimiques, est surtout manifeste dans le cas de composés conjugués tels que le butadiène pour lequel, lorsqu'un atome de brome s'ajoute à l'atome 1, l'autre peut s'ajouter aux atomes 2 ou 4, mais pas à l'atome 3 :

$$CH^2 = CH \,.\, CH = CH^2 \begin{cases} \to CH^2Br - CHBr - CH = CH^2 & \text{Bibromure 1.2.} \\ \to CH^2Br - CH = CH - CH^2Br & \text{Bibromure 1.4.} \end{cases}$$

En général, si un atome de brome s'additionne à un atome de carbone impair dans une chaîne conjuguée, l'autre doit toujours s'ajouter à un atome de carbone pair. Si l'on met à part ces systèmes conjugués, il n'y a pas de manifestation évidente d'une transmission alternante de l'affinité chimique et même ceux qui acceptent l'existence des affinités alternantes dans les chaînes d'atomes de carbone saturées admettent que les effets sont petits et s'estompent très vite, tandis que dans le système conjugué les effets de l'alternance peuvent être transmis aux atomes les plus éloignés du système.

c. La loi d'alternance, dans son application spéciale à la substitution dans les composés aromatiques, a été représentée par Vorlander et Flurscheim, par un schéma de liaisons alternativement fortes et faibles (encore qu'on puisse douter que ces termes puissent être acceptés littéralement) tandis que Lapworth a représenté la loi par des signes alternatifs -|- et . Pour autant qu'il s'agisse du produit final de l'action, il est tout à fait indifférent d'adopter le premier ou le second de ces systèmes, ou bien encore qu'on choisisse l'emploi des lettres grecques de la règle α-γ, ou bien les numéros employés ci-dessus pour numéroter les atomes de carbone dans le butadiène

$$\begin{array}{cccccc} + & - & + & - & + & - \\ \alpha & \beta & \gamma & \delta & \varepsilon & \zeta \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

Si l'on choisit un système convenable d'atome-clef ou de liaison forte comme point de départ, il est possible d'atteindre, dans chaque cas, le même résultat. Ces méthodes de représentation

des effets finaux de la substitution, telles que les règles de Crum, Brown et Gibson et d'autres, furent utilisées en tant que règles mnémoniques, mais ne purent être regardées comme de grande valeur scientifique jusqu'à ce que le mécanisme réel de la substitution ait été établi.

Je suis d'accord avec M. Swarts sur ce point qu'il est faux de représenter la nitration et la sulfonation par des équations dans lesquelles les acides nitrique et sulfurique sont représentés comme se comportant à la façon des alcalis et j'ai, en effet, appelé l'attention sur ce point dans un paragraphe de mon rapport que je n'ai pas complété pour la publication. Aussi est-il d'une importance plus fondamentale de découvrir le mécanisme réel de la substitution dans un cas simple tel que celui de la nitration du phénol que de découvrir le résultat ultime de la substitution dans des systèmes plus complexes. Ceci pourrait être réalisé en partie : 1° en étudiant les produits initiaux de l'action à des températures basses, et 2° en travaillant avec des matières pures pour découvrir quels catalyseurs sont nécessaires pour favoriser la réaction. La nature des composés d'addition instables (tels ceux qui ont été isolés par Maass) et celle des catalyseurs essentiels doivent alors être considérés pour décrire un mécanisme de la réaction.

d. A la page 224 de son rapport, M. Swarts a demandé pourquoi, dans une double liaison (mixte ou semi-polaire) deux électrons peuvent s'abriter entre les noyaux comme les électrons partagés d'une covalence sans produire un champ de force extérieur, tandis que deux autres sont regardés comme des intrus qui doivent être maintenus extérieurement dans une position telle qu'ils produisent le champ ouvert d'une électrovalence. Le travail de Sugden auquel il a été fait allusion dans la discussion de mon rapport [1] a montré que le 3° et le 4ᵉ électron étaient exclus seulement quand il n'y a pas de place pour eux dans la position intérieure. En d'autres termes, une double liaison semi-polaire devient non polaire si les lois de valence lui permettent d'être ainsi.

M. Armstrong. — J'estime qu'il est difficile de suivre la forma-

---

(1) *Voir* discussion du Rapport de M. Lowry, p. 194

tion de produits de substitution, même quand des composés intermédiaires sont apparemment formés. L'acide *o*-phénol-sulfonique a été facilement converti par Leching en acide *p*-phénol sulfonique, mais il a été constaté que de l'acide sulfurique est toujours présent et la preuve d'une isomérisation directe fait défaut. En me reportant à la nitration, je crois que HNO^3 seul n'est pas un agent de nitration; il est probable qu'une énergie suffisante ne peut être développée par l'action directe de l'acide et de la substance à nitrer. L'addition d'acide nitreux est nécessaire comme dépolarisant.

INFLUENCES EXERCÉES PAR LES ATOMES OU LES GROUPES D'ATOMES

SUR

LA RÉACTIVITÉ DES MOLÉCULES

ET SUR

LA SOLIDITÉ DES LIAISONS DANS LES MOLÉCULES

PAR MM. M. TIFFENEAU (¹) ET ORÉKHOFF

INTRODUCTION

Depuis que la notion de structure moléculaire s'est introduite en chimie organique et que les formules de constitution ont permis de schématiser les principaux rapports de positions des atomes dans les molécules, la question des relations entre les propriétés réactionnelles et la structure moléculaire a fait l'objet des préoccupations de divers chimistes.

Toutefois, la grande majorité des chercheurs est demeurée étrangère à ce genre de problèmes. Les questions de synthèse pure, les problèmes relatifs à la constitution et à la reproduction synthétique des corps naturels, bref, la prédominance de la systématique des espèces chimiques restent nettement caractéristiques des conditions de l'évolution de la chimie organique pendant les 50 dernières années. Ainsi, tandis que le chapitre *des relations entre la constitution et les propriétés physiques* a été des plus étudiés et forme, aujourd'hui encore, le sujet de nombreux travaux et même d'importants traités d'ensemble, le chapitre *des relations entre la constitution et les propriétés chimiques* est resté quelque peu dans l'ombre.

(¹) Par suite d'une indisposition de M. Tiffeneau et de l'absence forcée de ce rapporteur au Congrès, ce rapport n'a pu être discuté.

Et pourtant, les relations entre la structure moléculaire et la réactivité sont pour le chimiste tout aussi passionnantes, sinon plus.

Il convient de mentionner toutefois que quelques chercheurs isolés ont, dès les premiers débuts de la théorie de la structure moléculaire, tenté divers essais de généralisation. Tels sont, par exemple, Markownikoff et Saytzeff qui ont essayé d'établir des règles concernant l'ordre d'élimination de l'eau ou des hydracides à partir des alcools ou des halogénures dissymétriques; Michael et d'autres qui se sont occupés des phénomènes d'addition de diverses molécules (H^2O, HCl, ClOH, etc.), aux carbures éthyléniques; enfin, V. Meyer, Haller, Henrich, Vorländer, etc., qui se sont préoccupés de l'influence exercée par certains groupements sur la mobilité des hydrogènes voisins, (« caractère négatif » ou « action réactivante »). D'autres auteurs, tels que Menchoutkin et Ostwald, se sont engagés dans des voies plutôt physico-chimiques, en étudiant la mobilité relative des oxhydryles des alcools primaires, secondaires et tertiaires en fonction de la vitesse de l'éthérification ou en déterminant l'influence de certains groupements sur le degré d'ionisation de divers acides et bases.

Enfin, depuis l'avènement de la stéréochimie, plusieurs auteurs (V. Meyer, Bischoff, Petrenko-Kritchenko, etc.) ont poursuivi l'étude des relations qui existent entre la marche des réactions analogues et la configuration structurale ou stérique des composants.

Pendant longtemps toutefois, on s'est borné à une simple constatation de ces rapports sans en rechercher la cause profonde.

Les diverses tentatives d'interprétation ont toujours été dominées par la notion fondamentale, établie par Kekulé, à savoir la fixité de la tétravalence du carbone se manifestant sous la forme de quatre forces préexistantes et identiques entre elles. Certains auteurs (L. Henry) ont même dépensé une somme considérable de labeur et d'ingéniosité pour « démontrer » expérimentalement cette identité des quatre valences du carbone.

La première tentative d'affranchissement contre ce dogme fut entreprise pour la première fois, croyons-nous, par Claus [1]

---

[1] Claus, *Ber*, t. 17, 1881, p. 432.

en 1881. Cet auteur considérait les affinités de l'atome de carbone, non plus comme un groupe de forces préétablies, mais comme une force unique dont le partage s'effectue au moment de la combinaison et d'une manière non nécessairement identique dans les diverses combinaisons.

Ces idées nouvelles, qui n'étaient accompagnées d'aucun exemple typique ou d'aucun fait probant, n'eurent aucune répercussion. Elles furent reprises 10 ans plus tard par A. Werner qui leur donna un développement beaucoup plus grand. Mais, même rééditées ainsi, ces conceptions n'attirèrent qu'insuffisamment l'attention des chercheurs.

Il leur manquait le fait expérimental décisif, le fait impératif qui, dès cette époque, eût obligé les chimistes à rompre avec les conceptions traditionnelles.

Il faut remarquer que la théorie des valences partielles, proposée en 1899 par Thiele (1), eut beaucoup plus de succès. Les idées de Claus et de Werner étaient, en effet, un peu trop révolutionnaires; par cela même qu'elles admettaient une divisibilité infinie de ce qu'on appelait la valence, elles tranchaient trop radicalement avec les notions anciennes. Thiele qui, en somme, se rapprochait beaucoup de ces auteurs, mais qui admettait une divisibilité *partielle* de la valence, représentait donc un point de vue transactionnel. Comme sa théorie s'appliquait d'ailleurs très bien à l'interprétation de faits inexplicables à l'aide de la théorie classique (addition aux doubles liaisons conjuguées en position 1, 4, etc.), elle fut, après une courte lutte, acceptée par la majorité des chimistes et elle permit ainsi le passage aux idées modernes

Toutefois, pour contraindre les chimistes à admettre la variabilité de la valence du carbone, il manquait toujours le fait impératif indiscutable

Ce fait décisif fut précisément apporté par Gomberg en 1900 avec sa découverte du triphénylméthyle.

Sans doute, certains auteurs (Henrichsen, Nef, etc) avaient déjà admis, plus d'une fois, que le carbone pouvait fonctionner comme un élément tri- ou bivalent. Mais, dans tous les cas envi-

---

(1) Thiele, *Lieb Ann.*, t. 306, 1899.

sagés par ces auteurs, il s'agissait toujours de composés contenant au moins deux atomes de carbone voisins auxquels on attribuait une valence inférieure à 4. C'est ainsi que ces auteurs considéraient l'éthylène et l'acétylène comme des dérivés du carbone bi- et trivalent :

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} C''' - C''' \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \quad \text{et} \quad H - C'' \quad C'' \quad H.$$

Or, la structure de tous ces corps pouvait être également interprétée à l'aide de la notion des *liaisons multiples*. Il n'en était plus de même dans le cas du triphénylméthyle ; il s'agissait ici d'un composé possédant *un atome de carbone* isolé réuni seulement à 3 radicaux et présentant un caractère nettement non saturé. La doctrine de la *tétravalence constante* du carbone se trouvait donc ébranlée dans ses bases et cela d'une manière qui ne permettait guère d'autre interprétation.

Mais les répercussions de la découverte de Gomberg devaient être encore plus profondes. En effet, il ne suffisait pas d'avoir établi le fait de la variabilité de la valence du carbone et d'avoir démontré indiscutablement que cet élément peut fonctionner à l'état trivalent. Il fallait, autant que possible, faire rentrer ce fait « anormal » dans le cadre des théories existantes et trouver une explication plausible. Gomberg lui-même, qui s'exprimait d'ailleurs avec beaucoup de prudence, chercha déjà, dans son premier mémoire [1], à interpréter, par certaines propriétés du benzène, le comportement anormal des composés polyphénylés. D'après lui, « l'existence de corps tels que le triphénylméthyle montre que, lorsque la valence du carbone est saturée par trois groupes phényles, il devient difficile (ou peut-être même impossible) d'introduire un quatrième groupement compliqué, comme l'est $C(C^6H^5)^3$. Seuls des atomes ou des radicaux simples (Cl, Br, O, OH, etc.) sont encore capables de s'unir à un tel groupement. La question de savoir si ce fait est dû au caractère négatif des groupes C^6H^5 ou bien à leur encombrement spacial est d'un autre ordre et je ne le discute pas ici. On connaît toutefois un grand nombre de faits montrant qu'il existe une limite à la

[1] *Ber.*, t. 33, 1900, p. 3150.

fixation de plusieurs groupements compliqués sur le même atome de carbone. Ces faits établissent très nettement que, lorsque trois valences d'un atome de carbone sont saturées par trois groupements aussi compliqués et aussi volumineux que le sont les C^6H^5, la quatrième valence ne peut être saturée que par des atomes ou radicaux relativement simples ».

Dans ces mots pleins de réserve, nous entrevoyons l'existence d'une idée encore obscure sur l'*inégalité possible* des « valences » du carbone, bien que cette conception n'y soit nullement exprimée d'une manière nette et explicite.

Thiele qui venait de publier, une année auparavant seulement [1], sa théorie des *valences partielles*, si proche, avons-nous dit déjà, des idées de Werner et de Claus, ne tarda pas à interpréter le fait de l'existence du triphénylméthyle en se plaçant au point de vue de sa théorie [2]. « Ce n'est pas l'encombrement spatial du phényle qui joue un rôle important, mais la présence de petits restes d'affinité libre dans les carbones du noyau benzénique. Dans le triphénylméthyle nous avons trois de ces restes d'affinité qui viennent agir sur le carbone méthanique. Ils s'emparent d'une partie de son affinité et il reste, pour la liaison avec le quatrième radical, une quantité anormalement faible d'affinité disponible. »

Gomberg [3] se rallia aussitôt à cette idée, mais celle-ci ne sembla pas encore séduire beaucoup de chimistes. Une discussion longue et assez stérile s'ensuivit concernant les structures quinoïdes, la « valence carbonium », etc., discussion sur laquelle il serait trop long d'insister ici.

Quelques années plus tard, Werner [4], en se plaçant au point de vue de la théorie de l'affinité variable ou de la « répartition de l'affinité » comme l'appellent certains auteurs, théorie qu'il avait exposée quelques années auparavant, revint sur la question du triphénylméthyle et exprima cette fois, d'une manière très nette, que les trois groupes C^6H^5 échangent avec l'atome de carbone

---

(1) *Lieb. Ann*, t 306, 1899, p. 126.
(2) THIELE, *Lieb. Ann*, t. 319, 1901, p. 134.
(3) GOMBERG, *Ber.*, t. 35, 1902, p. 1839.
(4) WERNER, *Ber*, t 39, 1906, p. 1282.

voisin une somme d'affinité telle qu'il n'en reste à ce carbone qu'une quantité très faible.

D'autre part, il démontra, par des essais concluants, que ce n'est pas le « caractère négatif » des groupes phényles qui détermine le comportement anormal des composés triphénylméthyliques. En effet, le composé $(C^6H^5CO)^3CBr$, qui contient trois groupes C^6H^5CO qui sont au moins aussi négatifs que C^6H^5, montre, vis-à-vis de l'eau, une stabilité incomparablement plus grande que celle de $(C^6H^5)^3CBr$. C'est surtout J. Schmidlin [1] qui a développé les conséquences de la théorie de Werner dans ses applications à la série triarylméthylique. Cet auteur a très bien mis en évidence la différence de stabilité du chlore dans les deux composés $(C^6H^5)^3C-Cl$ et $(C^6H^5)^3C-COCl$ et il a su interpréter judicieusement tous les autres cas « anormaux » observés dans cette série. Il montra d'une manière claire et décisive que ces faits sont la conclusion logique de l'idée fondamentale de Werner, d'après laquelle la somme d'affinité dont dispose un atome est sensiblement constante, mais qu'elle peut se subdiviser en parties inégales au moment de la combinaison avec d'autres atomes. Le corollaire le plus important de cette conception était que le renforcement d'une liaison provoque un affaiblissement correspondant de la liaison voisine et réciproquement.

La découverte de Gomberg, grâce aux interprétations qui l'ont suivie, a donc nettement orienté l'évolution des idées et elle a conduit aux conclusions suivantes :

D'une part, il est établi d'une manière indiscutable que les quantités d'affinité, qui unissent deux atomes échangeant ce qu'on appelle une *valence* [2], ne sont pas toujours rigoureusement identiques dans les diverses molécules et qu'elles varient même dans des limites assez larges; en un mot, il y a variabilité de l'affinité de liaison entre deux atomes; il y a, comme l'a dit l'un de nous, *affinité variable*.

---

[1] SCHMIDLIN, *Das Triphenylmethyl*, chez Encke, 1912.

[2] Nous avons conservé ici au mot *valence* sa signification ancienne, mais il convient de noter qu'actuellement ce mot a pris un sens nouveau et qu'il représente uniquement une *valeur numérique*, exprimant, d'après les faits expérimentaux, les rapports dans lesquels s'unissent les atomes.

D'autre part, il ressort des comparaisons faites entre les divers radicaux que ceux-ci se distinguent par leurs valeurs affinitaires parfois très inégales et qu'il y a lieu, par conséquent, d'envisager pour chacun d'eux la somme des affinités dont ce radical est capable, c'est-à-dire la « capacité affinitaire » de ce radical.

Enfin, ces deux données fondamentales résultant de la découverte de Gomberg entraînaient comme corollaire nécessaire les trois conséquences suivantes : 1° abolition du dogme de l'immuabilité de la valence du carbone; 2° adoption de la notion de « divisibilité infinie de la valence », c'est-à-dire de l'idée d'après laquelle les quatre valences du carbone ne sont pas toujours identiques entre elles, alors que leur somme reste toujours égale; 3° périodicité de la force des liaisons dans une chaîne d'atomes.

Malgré toute la clarté que ces notions ont apporté dans de nombreux problèmes chimiques et malgré la logique des déductions qu'elles ont permis de tirer, ce n'est que très lentement qu'elles ont réussi jusqu'ici à pénétrer dans l'esprit des chimistes et force nous est de constater qu'en dépit des résultats intéressants déjà acquis, il reste actuellement encore beaucoup de résistances plus ou moins passives à vaincre.

C'est surtout dans le domaine expérimental que les idées que nous venons d'exposer eurent à chercher leur principal appui. Dans ce domaine, il était important d'envisager d'autres cas que celui des triarylméthyles et d'étendre ces raisonnements à d'autres réactions appartenant aux séries les plus diverses.

En effet, une théorie nouvelle doit non seulement interpréter *après coup* les faits connus, mais aussi permettre *de prévoir* des faits nouveaux et être ainsi susceptible d'un contrôle expérimental immédiat.

C'est, croyons-nous, à Meerwein que revient le grand mérite d'avoir appliqué, pour la première fois, l'idée de l'affinité variable et celle de la « capacité affinitaire » qui en découle, à un problème concret de la chimie organique, autre que celui des triarylméthyles. Par une application ingénieuse de ces idées au mécanisme de la transposition pinacolique proposée antérieurement par l'un de nous, Meerwein a pu vérifier expérimentalement toute une série de conclusions qu'on peut tirer des idées de Werner, et sur lesquelles nous reviendrons plus en détail dans l'un des chapitres suivants.

Ces discussions théoriques et ces recherches expérimentales ont nettement établi que les divers radicaux exercent sur les atomes auxquels ils sont directement liés une influence très marquée qui se manifeste par l'affaiblissement ou le *renforcement* des liaisons de ces atomes avec les atomes voisins; elles nous ont amené à concevoir et à préciser la notion de capacité affinitaire.

Par *capacité affinitaire* d'un radical, il faut entendre la somme globale de toutes les affinités dont ce radical peut disposer, soit sous forme d'affinité *échangée immédiatement* avec l'atome sur lequel il est fixé, soit sous forme d'affinité *échangée à distance* avec les autres atomes de la molécule dont il fait partie, soit enfin sous forme d'*affinité libre*.

Cette affinité globale, cette capacité affinitaire constitue pour chaque radical une valeur sensiblement constante. Toutefois, la répartition des affinités sous les diverses formes envisagées ci-dessus peut être très variable. C'est précisément ce que nous avons appelé la variabilité de l'affinité, variabilité qui peut s'appliquer non seulement à l'affinité libre, mais aussi à l'affinité de liaison.

On peut donc dire, en s'exprimant d'une autre manière, que la *capacité affinitaire* d'un radical donné est la quantité *maxima* d'affinité dont il dispose et qu'il est susceptible d'échanger avec un atome voisin.

Nous admettons, en outre, implicitement, que tout radical tend toujours à échanger avec le voisin son *maximum* d'affinité.

Ainsi, entre les divers radicaux qui constituent une molécule, il s'établit une sorte de concurrence pour le partage de l'affinité. Chaque radical tend à s'emparer du maximum d'affinité qui lui correspond et entre ainsi en conflit avec les autres radicaux voisins (la quantité d'affinité de l'atome central auquel ces radicaux disputent leur affinité étant toujours sensiblement constante). C'est la nature du radical en question qui décide de la quantité d'affinité qui lui revient dans ce partage. Il appartient, dès lors, au chimiste d'établir par l'expérience, quelles sont les conditions de structure qui favorisent ou qui désavantagent un radical dans cette répartition de l'affinité.

Mais à côté de *la capacité affinitaire maxima* d'un radical, capa-

cité qui est une propriété sensiblement constante, il faut distinguer une autre propriété qui marche souvent de pair avec elle, mais qui ne lui est cependant pas identique. C'est ce qu'on peut appeler d'une manière tout arbitraire *la force d'attache* [1] et qu'il vaudrait mieux appeler solidité ed'attache c'est-à-direla *facilité relative avec laquelle un radical donné se détache d'un atome auquel il est lié.*

C'est, croyons-nous, V. Auwers qui, le premier, a proposé d'établir une distinction entre ces deux propriétés que la plupart des autres auteurs confondent et qu'ils désignent le plus souvent par le même terme.

Le fait qu'un radical a échangé beaucoup d'affinité avec l'atome voisin n'implique pas nécessairement que ce radical doit être « fortement lié » à cet atome, c'est-à-dire qu'il s'en détache difficilement. Un certain nombre de faits connus depuis longtemps viennent, en effet, à l'appui de cette manière de voir. Nous connaissons, en effet, de nombreux cas de réactions transpositrices, dans lesquelles un radical cyclique, placé dans les mêmes conditions structurales qu'un radical acyclique, se détache plus facilement que ce dernier de l'atome de carbone auquel ils sont tous deux identiquement liés et cela malgré que la capacité affinitaire du radical cyclique soit incontestablement supérieure à celle du radical acyclique. Nous avons dit, plus haut, qu'un radical a toujours tendance à échanger le maximum d'affinité avec l'atome voisin. Ce *maximum* est précisément sa *capacité* affinitaire; il ne peut pas absorber plus d'affinité que celle qui est représentée par cette capacité maxima. Mais il ne s'ensuit nullement que, dans tous les composés et dans toutes les réactions, *ce maximum soit toujours réellement atteint.*

La « force d'attache » représente donc pour ainsi dire *une partie de la capacité affinitaire.* Elle dépend, à côté de cette dernière, d'autres facteurs qui nous sont en partie inconnus. Il s'agit donc, pour les recherches ultérieures, d'étudier parallèlement ces deux propriétés d'établir les rapports qui existent entre elles et d'élucider de quelle manière la constitution des radicaux en question influe sur elles.

---

[1] Cette force d'attache peut souvent être identique à l'affinité de liaison, mais nous pensons que cette identité n'est pas en principe nécessaire.

Il est évident que nous nous trouvons devant un vaste champ d'étude, champ dont l'exploitation est à peine ébauchée.

Ce n'est qu'au cours de ces dernières années que ce sujet a provoqué une véritable recrudescence des recherches et que de nombreux travailleurs se sont mis à la tâche pour tenter de l'élucider.

Cependant comme, d'une part, aucun auteur n'a entrepris jusqu'à présent d'exposer l'ensemble de nos connaissances actuelles dans ce domaine, aussi bien au point de vue théorique qu'expérimental; comme, d'autre part, il existe chez les divers auteurs des contradictions dans les termes ainsi qu'une certaine imprécision dans les idées, il nous a semblé qu'il était opportun de mettre au point ces diverses notions.

C'est ce que nous nous proposons de faire en partie dans ce travail, mais notre principal objectif est avant tout d'exposer l'ensemble des faits acquis.

L'examen qui sera fait plus loin des méthodes employées pour déterminer tout à la fois les valeurs relatives des capacités affinitaires, celles des forces d'attache, ainsi que les aptitudes migratrices des différents radicaux, nous montrera d'ailleurs qu'à l'heure actuelle, nous avons plus de problèmes à poser que nous ne sommes capbles d'en résoudre.

Le but du présent rapport est donc non seulement de chercher à proposer ou à trouver des solutions pour les problèmes qui se posent, mais surtout peut-être de chercher à fixer les nombreuses questions ou problèmes qu'il reste encore à poser.

Nous voudrions notamment réaliser le triple objectif suivant.

D'une part, attirer l'attention des chimistes sur le grand intérêt que présentent ces problèmes; d'autre part, donner un aperçu d'ensemble des faits connus, exposer les résultats acquis et montrer que, malgré l'insuffisance manifeste de nos connaissances, il se dégage déjà quelques conclusions intéressantes; enfin, poser le problème qui consiste à déterminer de quelle manière les faits observés et les conclusions qui en découlent peuvent être mis en relation avec les idées modernes sur la constitution de la matière.

On nous reprochera peut-être de ne pas nous être servis, dans notre exposé, des notions de la théorie électronique. Notre abstention est quelque peu intentionnelle. Ce que nous avons tenu surtout à montrer, c'est de quelle manière les faits connus peuvent

être interprétés à l'aide des idées anciennes; nous avons, à cet égard, signalé les nombreuses difficultés et les diverses lacunes, et nous serions heureux de pouvoir ainsi amorcer une discussion sur les avantages et les progrès que serait susceptible de nous donner, dans ce domaine, la théorie électronique.

Toutefois, nous pensons, qu'à l'heure actuelle, le problème est surtout *d'ordre expérimental*. Il s'agit d'abord d'accumuler des faits précis et aussi variés que possible pour passer ensuite à la discussion théorique.

Le présent rapport comportera donc les Chapitres suivants :

I. Classement général des méthodes employées ou proposées pour la détermination des valeurs relatives des capacités affinitaires de divers radicaux et de leurs forces d'attache.

II. Exposé méthodique de ces diverses méthodes et discussion critique de leur valeur.

III. Exposé des données actuelles sur les aptitudes migratrices et leurs conséquences au point de vue de la capacité affinitaire.

IV. Discussion générale des résultats acquis et conclusions générales.

CHAPITRE I.

CLASSEMENT DES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES CAPACITÉS AFFINITAIRES DES DIVERS RADICAUX.

Après avoir établi et défini la notion de *capacité affinitaire* et précisé la distinction qu'il convient de faire entre cette notion et celles de « force d'attache », nous nous proposons de passer en revue les méthodes expérimentales qui ont été proposées et pratiquement appliquées à l'étude de cette question.

Ces méthodes étant très variées, tant au point de vue expérimental qu'au point de vue des principes sur lesquels elles sont basées, il importe tout d'abord de les classer.

Ce classement peut évidemment être effectué de façons très diverses, suivant qu'on adopte comme point de départ le principe même de la méthode, ou bien le procédé expérimental appliqué.

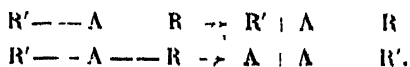
I. — CLASSEMENT DES MÉTHODES DE MESURE D'APRÈS LES NOTIONS DE CAPACITÉ AFFINITAIRE ET DE FORCE D'ATTACHE.

La distinction que nous avons établie plus haut entre la « capacité affinitaire » et la « force d'attache » d'un radical nous permet de subdiviser les méthodes en deux grandes classes :

1° Mesure de la force d'attache (méthodes directes);
2° Mesure de la capacité affinitaire (méthodes indirectes).

1° *Méthodes directes* (mesure de la force d'attache). Dans ces méthodes on étudie des composés dans lesquels les deux radicaux à comparer sont identiquement substitués à un même atome et, par des procédés divers, on provoque la rupture de l'un de ces radicaux. On conçoit qu'en faisant varier ces deux substituants et, en se plaçant dans des conditions aussi identiques que possible, on puisse, par l'étude des produits formés dans la réaction, établir la facilité relative avec laquelle a lieu la rupture de l'un ou de l'autre de ces radicaux.

Si nous avons, par exemple, un composé du type $X.A \langle^{R}_{R'}$, dans lequel les deux radicaux R et R′ sont reliés au reste de la molécule X par l'intermédiaire de l'atome A, et si, dans une réaction déterminée, l'un des deux radicaux R ou R′ vient à se détacher de l'atome central A, la réaction peut évidemment se faire des deux manières suivantes :

$$\begin{array}{llllll} R' - - - A & R & \rightarrow & R' \mid A & & R \\ R' - - A - - - R & & \rightarrow & A \mid A & & R'. \end{array}$$

Dans ce genre de méthodes, on détermine, par conséquent, non pas *la capacité affinitaire proprement dite*, mais la « force d'attache » d'un radical, ou mieux, la solidité de sa liaison dans les conditions expérimentales envisagées.

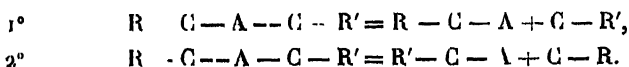
Si les forces d'attache des deux radicaux R et R′ sont très différentes, la réaction aura lieu exclusivement (ou presque) dans l'un des sens indiqués plus haut. Par contre, si les « forces d'attache » des deux radicaux R et R′ sont du même ordre de grandeur, la

réaction aura lieu simultanément dans les deux sens prévus par la théorie et la proportion des deux produits formés servira à mesurer leurs « forces d'attache » relatives.

2° *Méthodes indirectes* (mesure de la capacité affinitaire). — Dans ce genre de méthodes, on ne mesure plus, comme dans le cas précédent, la *solidité* relative d'une liaison entre le radical R et le reste de la molécule, mais la solidité (ou la fragilité) d'une liaison voisine. En vertu des principes que nous avons développés plus haut, le renforcement d'une liaison a pour conséquence l'affaiblissement de la liaison voisine et réciproquement. On conçoit que, dans les méthodes dites *indirectes*, on ne mesure plus la force d'attache d'une liaison, mais l'influence que cette liaison, dont on fait varier le radical substituant, est susceptible d'exercer par le seul fait de ces variations sur la force d'attache d'une liaison voisine. Les méthodes *indirectes* nous renseignent donc principalement sur la *capacité affinitaire proprement dite*, dans le sens donné ci-dessus à ce mot.

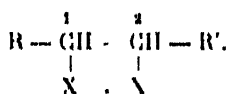
Si nous envisageons un composé tel que R — C — A — C — R' et si, dans une réaction donnée, on provoque une rupture entre l'un des deux atomes de C et l'atome A, cette rupture pourra se faire de deux manières :

1° R — C — A — C — R' = R — C — A + C — R',

2° R — C — A — C — R' = R' — C — A + C — R.

Dans le premier cas, on peut conclure que la liaison entre R' — C — et A est plus faible que celle entre R — C — et A et que par conséquent l'affinité échangée entre R' et C est plus forte que celle entre R et C, d'où l'on déduit que la capacité affinitaire de R' est supérieure à celle de R. On conçoit que si les capacités affinitaires des deux radicaux R et R' étaient voisines, on obtiendrait un mélange des deux produits résultant de deux réactions simultanées et, toutes réserves faites sur l'influence des vitesses de réaction, on peut admettre que la proportion de ces deux produits donnera des indications sur les valeurs relatives des capacités affinitaires de R et R'.

Le schéma ci-dessus est purement théorique. En fait, les méthodes indirectes qui ont été utilisées pour l'étude des capacités affinitaires et que nous décrirons ci-après répondent à deux types distincts.

Dans un premier type, qui se rapproche du schéma théorique ci-dessus, on étudie des composés possédant deux atomes ou groupes d'atomes X qui se trouvent l'un et l'autre fixés respectivement sur deux atomes de carbone 1 et 2, lesquels ne diffèrent que par les radicaux substituants R et R'

$$\begin{array}{ccccc} & \overset{1}{} & & \overset{2}{} & \\ R - & CH & - & CH & - R'. \\ & | & & | & \\ & X & & X & \end{array}$$

On voit que suivant que la rupture entre X et C a lieu en 1 ou en 2, on peut en déduire la capacité affinitaire relative des radicaux R et R'.

Dans un second type, la comparaison des radicaux R et R' s'effectue non comme ci-dessus dans une même molécule, mais dans toute une série de composés possédant les formules générales suivantes R AX, R' AX, R'' AX. On détermine dans chaque cas le degré ou la vitesse de dissociation entre A et X et l'on déduit l'influence exercée par les radicaux R, R' et R'', etc.

II. — CLASSEMENT DES MÉTHODES DE MESURES D'APRÈS LE POINT DE VUE EXPÉRIMENTAL.

A côté du classement précédent fondé sur les notions de capacité affinitaire et de force d'attache, nous pouvons également classer les méthodes de mesure en nous plaçant au point de vue purement expérimental. Les diverses méthodes peuvent être, à cet égard, divisées en trois classes :

1° Méthodes chronométriques (détermination des vitesses de réaction);

2° Méthodes basées sur l'étude d'un état d'équilibre;

3° Méthodes basées sur l'étude de l'état définitif du système, c'est-à-dire sur l'étude des produits finaux d'une réaction.

1° *Méthodes chronométriques*. — Dans ces méthodes, on étudie chronométriquement la vitesse avec laquelle se fait une *réaction déterminée*. En faisant varier l'un des radicaux substituants de la molécule, on observe, généralement, que ces variations pro-

duisent des modifications dans la vitesse de la réaction. On peut donc établir les rapports qui existent entre la nature du radical variable et la vitesse de la réaction. Les radicaux peuvent ainsi être classés d'après l'influence qu'ils exercent sur cette vitesse de réaction. D'autre part, la discussion du mécanisme de la réaction étudiée et de la répartition des affinités dans la molécule permet de tirer des conclusions sur l'influence exercée par le radical variable. Toutefois, il est évident que chaque cas particulier comporte une discussion différente suivant la nature et les conditions de la réaction. Comme, d'autre part, l'interprétation du mécanisme de la réaction est souvent plus ou moins hypothétique, les conclusions qu'on tire concernant la capacité affinitaire des radicaux ne sont pas toujours à l'abri de toute critique, et c'est seulement lorsqu'il y a concordance entre les résultats fournis par diverses méthodes qu'on peut obtenir des évaluations approchées.

Pour ce qui est du principe même de ces méthodes, c'est-à-dire sur la question de savoir si les conclusions concernant les valeurs affinitaires sont légitimement valables quand elles ne sont basées que sur les vitesses de réaction, les avis des différents auteurs sont très partagés. Plusieurs d'entre eux (O. Dimroth, Davis) ont objecté que la vitesse d'une réaction ne peut pas servir de mesure aux valeurs affinitaires, étant donné que la vitesse d'une réaction dépend non seulement de la force motrice (ou affinité), mais aussi de la *résistance* chimique :

$$\text{Vitesse} = \frac{\text{Force motrice (affinité)}}{\text{Résistance chimique}}.$$

Les mesures de vitesses de réaction seraient donc, d'après ces auteurs, insuffisantes pour se faire une idée de la grandeur des capacités affinitaires des divers radicaux.

D'autres auteurs (Skraup, Reddelien et Staudinger), tout en reconnaissant que cette restriction de principe est tout à fait justifiée, estiment néanmoins que, pour des groupes de composés organiques analogues et subissant des transformations semblables, la valeur de la résistance chimique doit être voisine sinon identique. Pour des composés de ce genre (par exemple, pour des séries homologues), les mesures de vitesse des réactions analogues per-

mettraient donc de conclure à la valeur affinitaire des radicaux étudiés.

2° *Méthodes basées sur l'étude d'un état d'équilibre.* — Dans ces méthodes, on se sert d'une *réaction réversible* et l'on étudie l'état d'équilibre auquel cette réaction donne lieu. En faisant varier l'un des radicaux substituants de la molécule, on observe généralement que cette variation de constitution provoque un déplacement dans l'état de l'équilibre atteint.

Les radicaux peuvent donc être classés d'après leur influence sur cet état d'équilibre. La discussion de la répartition des forces dans la molécule nous permettra également de faire des conclusions concernant les valeurs affinitaires des radicaux variables.

3° *Méthodes basées sur l'étude des produits finaux.* — Ces méthodes où l'on détermine la composition ou la proportion des produits isomères formés sont les plus nombreuses. Elles ne sont utilisables que lorsqu'il s'agit de réactions dites « indéfinies », c'est-à-dire de réactions pour lesquelles la théorie nous permet de prévoir plusieurs orientations possibles, mais appartenant toutes au même type. Les faits montrent, qu'en faisant varier l'un des radicaux de ces molécules, il y a très souvent modification de l'orientation de la réaction étudiée. Tantôt elle s'oriente exclusivement dans l'un des sens prévus, tantôt il y a deux ou plusieurs réactions simultanées et le produit final contient un mélange de deux ou plusieurs produits. Le dosage de la quantité relative de ces produits nous permettra de nous rendre compte de l'importance relative des deux réactions concurrentes.

Les méthodes de ce groupe sont, à proprement parler, également basées sur des différences de vitesses de réactions. En effet, si nous avons deux réactions théoriquement possibles (« réactions indéfinies ») et appartenant au même type, il est évident que si l'une d'elles se fait avec une vitesse plus grande que la réaction concurrente, la quantité de produit formée d'après la première de ces réactions sera plus grande que celle formée d'après la deuxième. Malgré cette similitude de principe avec les méthodes de la classe 1°, nous croyons qu'il est utile de faire de ces réactions

un type à part, étant donné que la méthode expérimentale suivie est tout à fait différente dans les deux cas : dans le premier, on examine chronométriquement la vitesse d'une réaction définie unique, tandis que dans le deuxième, on détermine la quantité relative des produits des deux réactions concurrentes et simultanées sans se préoccuper de la mesure de la vitesse avec laquelle l'état final du système est atteint.

Les méthodes proposées et pratiquement employées pour la détermination des capacités affinitaires sont les suivantes :

1° Dédoublement des benzoxazols substitués (Skraup);
2° Dissociation des triarylméthyles (Gomberg, Schlenk);
3° Dissociation des hydrazines tétrasubstituées (Wieland);
4° Halochromie des triarylcarbinols (Baeyer, Kauffmann, Skraup);
5° Dédoublement des cétones dissymétriques par l'amidure de sodium (Schonberg);
6° Action du bromure de cyanogène sur les amines, les arsines et les sulfures (v. Braun);
7° Action du sodium métallique sur les éthers-oxydes (Schorigine);
8° Réduction des phénylhydrazines substituées (H. Franzen);
9° Déshydratation des pinacones dissymétriques (Meerwein);
10° Déshydratation de divers glycols, désamination des amino-alcools et déshalogénation des iodhydrines (Meerwein, Tiffeneau, Mc Kenzie);
11° Ouverture du cycle oxygéné des oxydes d'éthylène sous l'action des réactifs ou de la chaleur (Tiffeneau et Lévy).

Ces méthodes n'épuisent évidemment pas toutes les possibilités que nous offre la chimie organique et l'on pourrait en concevoir beaucoup d'autres. De nombreuses réactions pourraient être utilisées en vue d'accroître nos connaissances sur la notion de capacité affinitaire. Or, les données, qui sont éparses à ce sujet, dans la littérature chimique, n'ont jamais été systématisées à ce point de vue et il serait actuellement difficile de réunir, en un ensemble complet, tous les faits susceptibles de nous renseigner sur cette question, d'autant plus que ces faits ont été trouvés le plus souvent au cours de travaux entrepris dans

des buts tout à fait différents, et qu'ils manquent généralement de système. C'est pour cela que nous nous limiterons à l'étude et à la discussion des résultats acquis par les méthodes dont nous avons donné ci-dessus la liste.

La classification des méthodes que nous avons proposée ci-dessus nous permet de faire le groupement général suivant :

Méthodes directes.

Vitesses de réactions......	Néant.
Équilibres.	Néant.
Produits finaux.	Dédoublement des cétones par $NaNH^2$. Action du bromure de cyanogène sur les amines. Dédoublement des éthers-oxydes par le sodium.

Méthodes indirectes.

Vitesses de réactions.....	Hydrolyse des benzoxazols. Réduction des hydrazines. Hydrolyse des chlorures de benzyle
Équilibres.	Dissociation des hexarylethanes. Halochromie des carbinols.
Produits finaux	Déshydratation des pinacones. Isomerisation des oxydes d'éthylène.

CHAPITRE II.

ÉTUDE DESCRIPTIVE DES MÉTHODES EMPLOYÉES

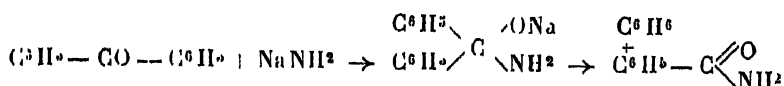
I — MÉTHODES DIRECTES.

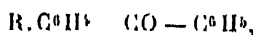
1. — Dédoublement des cétones aromatiques [1]

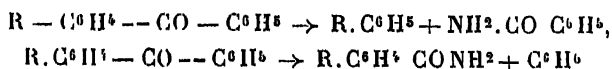
Cette méthode repose sur une réaction découverte par M. Haller et consistant dans l'action de l'amidure de sodium sur la benzophénone en solution benzénique ou toluénique

[1] Schonberg, *Lieb. Ann.*, t. 436, 1924, p. 205, *D. ch. Ges.*, t. 58, 1925, p. 580.

chauffée à l'ébullition. Après refroidissement, on isole un produit solide qui, décomposé par l'eau, se dédouble en benzamide et en benzène :

$$C^6H^5-CO-C^6H^5+NaNH^2 \rightarrow \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix}ONa\\NH^2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C^6H^6\\+\\C^6H^5-C\!\!\begin{matrix}\nearrow O\\\searrow NH^2\end{matrix}\end{matrix}$$

Schönberg s'est servi de cette réaction pour comparer les capacités affinitaires des radicaux aromatiques, en soumettant à l'action de l'amidure diverses benzophénones substituées dissymétriques. Si l'on part d'un dérivé de la benzophénone de formule générale

$$R.C^6H^4\ \ CO-C^6H^5,$$

on voit que la réaction de dédoublement peut théoriquement s'effectuer de deux manières différentes :

$$R-C^6H^4-CO-C^6H^5 \rightarrow R.C^6H^5+NH^2.CO\ C^6H^5,$$
$$R.C^6H^4-CO-C^6H^5 \rightarrow R.C^6H^4\ CONH^2+C^6H^6$$

La coupure peut se faire soit entre le carbone cétonique et le noyau substitué, soit entre le même carbone et le noyau non substitué. Si les forces d'attache des deux radicaux liés au groupe CO sont égales, la réaction se produira dans les deux sens possibles et en proportions égales On obtiendra donc un mélange équimoléculaire des deux amides.

Par contre, si les forces d'attache des deux radicaux liés au groupe CO sont différentes, *la coupure se fera de préférence du côté où la force d'attache est la plus faible* Si, par exemple, la cétone C^6H^5 CO Ar se décompose avec formation d'une demi-molécule d'acide benzoïque et de 3/2 molécules de l'acide Ar COOH, la *force d'attache* du radical Ar pourra être considérée comme égale à 3

En faisant varier les radicaux R, on peut donc classer ces radicaux d'après la valeur relative de leur force d'attache. Il convient, toutefois, de remarquer que les réactions que l'on est obligé d'employer ne sont pas rigoureusement quantitatives. S'il en était ainsi, 2 molécules de cétone devraient donner exactement 2 molécules d'acide. Or, comme en réalité on en trouve toujours moins, la méthode ne donne que *deux valeurs limites*, entre lesquelles se trouve la valeur réelle. Si le dédoublement de deux

molécules de la cétone Ar CO C^6H^5 donne M molécules de l'acide Ar COOH, il s'ensuit que la force d'attache doit être plus grande que $\frac{M}{2-M}$. Si l'on trouve dans la même réaction M' molécules de l'acide Ar COOH, la force d'attache de Ar est, par conséquent, plus petite que $\frac{2-M'}{M'}$. La vraie valeur de la force d'attache du radical R se trouve évidemment entre ces deux limites.

Les radicaux étudiés jusqu'à présent ont conduit aux résultats suivants :

	Force d'attache.
$R = C^6H^5$	1
$R = p\text{-}CH^3O.C^6H^4$	1,12-2,16
$R = p\text{-}(CH^3)^2N-C^6H^4$	1,23
$R = p\text{-}Cl\ C^6H^4$	0,18-0,51
$R = m\text{-}Cl\ C^6H^4$	0,05-0,32
$R = p\text{-}Br.C^6H^4$	0,18-0,65
$R = m\text{-}Br.C^6H^4$	0,08-0,38
$R = (C^6H^5)^3C$	0,14
$R = (C^6H^5)^2C(ONa.)$	0,14

L'étude de ce tableau nous montre que les halogènes, placés en position para et surtout en méta, diminuent notablement la force d'attache du groupe phényle. Il serait évidemment très intéressant de voir si cette propriété se retrouve régulièrement dans d'autres cas. Pour le groupe triphénylméthyle la force d'attache est faible, tandis qu'elle est forte pour le groupe anisyle; ces résultats sont entièrement d'accord avec ceux fournis par les autres méthodes. Aussi, bien que la méthode à l'amidure, telle qu'elle a été employée par Schonberg, ne donne que des valeurs limites, nous la croyons susceptible de rendre des services importants.

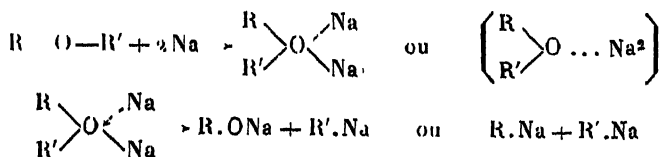
2. — Dédoublement des éthers-oxydes par le sodium

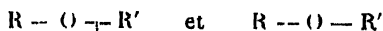
Cette méthode due à Schorigin constitue essentiellement une méthode directe, dans laquelle on étudie la nature et la proportion des produits finaux formés dans la réaction. Elle est basée sur l'observation faite par Schorigin (1) que les éthers-oxydes,

(1) Schorigin, *D. ch. Ges.*, t. 57, 1924, p 1627.

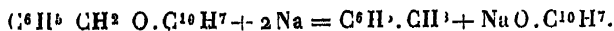
chauffés avec du sodium, se décomposent avec formation de carbure et de phénol (ou d'alcool). Il y aurait d'abord addition de deux atomes de sodium à l'oxygène, puis rupture de la liaison entre l'un des radicaux et l'oxygène. Les atomes de sodium se fixeraient ensuite sur les deux restes, avec formation d'un mélange de carbure sodé et de phénate (ou alcoolate) de sodium dont on régénère, par l'eau acidulée, le carbure et le phénol (ou l'alcool) :

$$R-O-R' + 2Na \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \left(\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!O \ldots Na^2 \right)$$

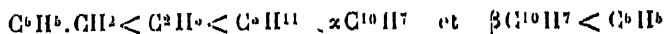
$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} \rightarrow R.ONa + R'.Na \quad \text{ou} \quad R.Na + R'.Na$$

Si les deux radicaux R et R′ sont différents, la rupture peut, en effet, avoir lieu de deux manières différentes :

$$R-O \,|\, R' \quad \text{et} \quad R \,|\, O-R'$$

à savoir, soit entre le radical R et l'oxygène, soit entre le radical R′ et l'oxygène. Plus un radical est fortement lié à l'oxygène, plus abondamment se formera le composé oxhydrylé correspondant.

L'étude des différents éthers-oxydes mixtes contenant des groupes benzyle, éthyle, naphtyle et phényle a montré que les deux naphtyles sont plus faiblement liés à l'oxygène que le phényle il se forme un mélange contenant, d'une part, du phénol et du naphtol dans la proportion de 5 pour 1 en série α, de 7 pour 1 en série β et, d'autre part, du benzène et de la naphtaline dans la proportion de 1 pour 10 en série α et de 1 pour 1 en série β. La comparaison des deux naphtyles isomères n'a pas donné de résultats nets étant donné qu'il se forme un mélange d'α- et de β-naphtol, impossible à séparer et à doser. Le β-naphtyle se montre beaucoup plus solidement fixé que le benzyle, il ne se forme que du naphtol et du toluène; la réaction se fait donc exclusivement d'après le schéma

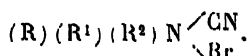
$$C^6H^5.CH^2.O.C^{10}H^7 + 2Na = C^6H^5.CH^3 + NaO.C^{10}H^7.$$

De même, en opposant le phényle au benzyle, on n'obtient que du phénol et du toluène; la rupture a donc exclusivement lieu entre le benzyle et l'oxygène.

En résumant les résultats obtenus avec ces radicaux et avec quelques autres, on arrive au classement suivant :

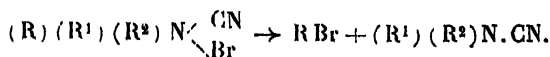
$$C^6H^5.CH^2 < C^2H^5 < C^6H^{11}, \alpha C^{10}H^7 \quad \text{et} \quad \beta C^{10}H^7 < C^6H^5$$

Ces résultats, qui portent un caractère plutôt qualitatif, montrent toutefois que, comme on l'a déjà observé, les forces d'attache des radicaux acycliques et mixtes sont inférieures à celles des radicaux aromatiques. Le benzyle occupe la place extrême, comme on l'a toujours constaté. Toutefois, le comportement des naphtyles isomères, comparé à celui du phényle, paraît assez bizarre. En effet toutes les autres méthodes employées, sauf celle de von Braun (action de CN Br sur les amines tertiaires), ont conduit à la conclusion que la force d'attache de ces radicaux est supérieure à celle du groupe phényle, tandis que les résultats ci-dessus semblent indiquer le contraire. Comme le nombre de faits étudiés n'est pas encore considérable et comme on constate quelques légères contradictions avec les autres méthodes employées, il faut attendre avant de se prononcer sur la valeur générale de ce procédé. Dès maintenant on peut cependant conclure qu'il concorde exactement en ce qui concerne la force d'attache des radicaux cycliques qui est supérieure à celle des radicaux acycliques; mais parmi ces derniers, il manque la comparaison avec des radicaux comme le méthyle qui est considéré comme possédant la plus grande force d'attache.

3. — Action du bromure de cyanogène sur les amines, les arsines et les sulfures (1)

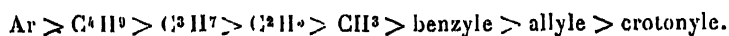
A. *Amines tertiaires.* — Au cours d'une longue série de travaux, von Braun a étudié le comportement des amines tertiaires vis-à-vis du bromure de cyanogène. Il a constaté que ces corps se combinent, en formant des bromocyanures de la formule générale

$$(R)(R^1)(R^2)N \begin{smallmatrix} \diagup CN \\ \diagdown Br \end{smallmatrix}.$$

(1) Von Braun et Moldaenke, *D. ch. Ges.*, t. 56, 1923, p 2165. — Von Braun et Engel, *Lieb. Ann.*, t. 436, 1924, p 299. — Steinkopf, *D. ch. Ges.*, t. 55, 1922, p. 2597.

Si l'on chauffe légèrement ces composés, ils se décomposent avec formation d'un bromure alcoolique et d'une cyanamide disubstituée d'après le schéma suivant :

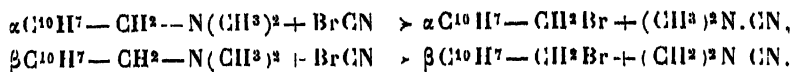
$$(R)(R^1)(R^2)N\langle^{CN}_{Br} \rightarrow RBr + (R^1)(R^2)N.CN.$$

Si l'amine contient des radicaux différents, la réaction doit théoriquement pouvoir se faire de trois manières différentes avec élimination soit de R′ Br, soit de R″ Br ou enfin de R‴ Br. En étudiant les résultats de cette décomposition, on arrive donc à déterminer lequel des trois radicaux se détache le plus facilement de l'atome d'azote auquel il était lié. Nous pouvons ainsi comparer les forces d'attache relatives de ces trois radicaux.

Les essais de Braun ont montré que les radicaux aromatiques se distinguent par une très grande force d'attache. En effet, les amines à trois radicaux aromatiques ne sont pas du tout décomposés d'après le schéma ci-dessus, mais les bromocyanures régénèrent simplement leurs composants. Ce procédé ne s'applique donc qu'aux radicaux acycliques. En comparant un certain nombre de ces derniers, Braun a pu établir la série suivante dressée par ordre d'affinités décroissantes :

$$Ar > C^4H^9 > C^3H^7 > C^2H^5 > CH^3 > \text{benzyle} > \text{allyle} > \text{crotonyle}.$$

Nous voyons donc que les radicaux les plus faiblement liés sont les radicaux non saturés (type allyle), viennent ensuite le benzyle et les radicaux acycliques normaux. En ce qui concerne ces derniers, les données ci-dessus montrent que la force d'attache semble croître régulièrement avec l'augmentation du poids moléculaire sans montrer d'oscillations périodiques.

Pour pouvoir étendre sa méthode aux radicaux cycliques, Braun a entrepris récemment l'étude d'une série d'amines contenant des radicaux du type benzyle. S'il s'agit de comparer deux radicaux aromatiques Ar et Ar′, nous pouvons dire que la force d'attache des radicaux correspondants Ar CH^2 doit varier en sens inverse. La méthode, qui est *directe* pour la comparaison de radicaux acycliques entre eux, se transforme ainsi en une méthode indirecte, quand il s'agit de comparer les radicaux acycliques. En comparant les deux radicaux $C^{10}H^7—CH^2—\alpha$ et β au méthyle,

Braun a trouvé, comme il fallait s'y attendre, que ces radicaux possèdent une force d'attache *moindre* que celle du CH^3. Les bases en question se décomposent, en effet, exclusivement d'après le schéma suivant :

$$\alpha C^{10}H^7-CH^2-N(CH^3)^2+BrCN \rightarrow \alpha C^{10}H^7-CH^2Br+(CH^3)^2N.CN,$$
$$\beta C^{10}H^7-CH^2-N(CH^3)^2+BrCN \rightarrow \beta C^{10}H^7-CH^2Br+(CH^3)^2N.CN.$$

avec élimination exclusive du groupe $C^{10}H^7CH^2$.

D'autre part, le β-naphtométhyle est plus faiblement lié à l'azote que l'α-naphtométhyle.

Enfin, le benzyle est encore plus faiblement lié que l'α-naphtométhyle. Nous avons, par conséquent, la série suivante :

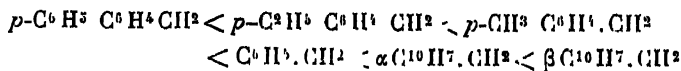
$$C^6H^5-CH^2 < \alpha C^{10}H^7.CH^2 < \beta C^{10}H^7.CH^2 < CH^3.$$

D'après le raisonnement ci-dessus, nous voyons donc que les capacités affinitaires des radicaux cycliques proprement dits se rangent dans l'ordre suivant

$$C^6H^5 > \alpha C^{10}H^7 > \beta C^{10}H^7.$$

D'après ces résultats, la capacité affinitaire de l'α-naphtyle est plus grande que celle du β correspondant, ce qui est en parfait accord avec les résultats acquis par d'autres méthodes. Par contre, ces résultats sembleraient indiquer que la force d'attache du phényle est supérieure à celle des groupes naphtyles, c'est-à-dire exactement l'inverse de ce qu'on observe dans les autres réactions, sauf toutefois dans le dédoublement des éthers-oxydes par le sodium.

Dans son dernier travail, Braun a étudié également une série de benzyles substitués en position para et il a établi pour ces radicaux la série suivante :

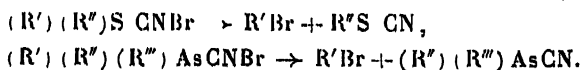
$$p\text{-}C^6H^5\,C^6H^4CH^2 < p\text{-}C^2H^5\,C^6H^4\,CH^2 < p\text{-}CH^3\,C^6H^4.CH^2$$
$$< C^6H^5.CH^2 < \alpha C^{10}H^7.CH^2 < \beta C^{10}H^7.CH^2$$

Il s'ensuit, pour les radicaux cycliques correspondants, la série suivante :

$$\beta C^{10}H^7 < \alpha C^{10}H^7 < C^6H^5 < CH^3C^6H^4 < C^2H^5C^6H^4 - < C^6H^5.C^6H^4.$$

On voit que, pour les phényles substitués, ces résultats con-

cordent avec ceux obtenus d'après les autres méthodes employées. Ce n'est que le comportement des naphtyles qui semble rester assez aberrant.

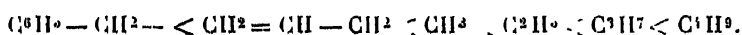
B. *Arsines tertiaires et sulfures.* — En appliquant le traitement par le bromure de cyanogène aux arsines tertiaires et aux sulfures, on peut établir une série de radicaux groupés d'après leur force d'attache vis-à-vis de l'arsenic et du soufre. Les arsines et les sulfures se comportent exactement de la même façon que les amines; ils forment des bromocyanures instables, qui se décomposent par chauffage avec élimination de l'un des trois radicaux :

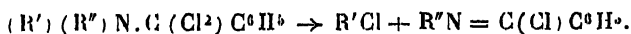
$$(R')(R'')S\,CNBr \rightarrow R'Br + R''S\,CN,$$
$$(R')(R'')(R''')AsCNBr \rightarrow R'Br + (R'')(R''')AsCN.$$

Les essais effectués par Braun sur les sulfures et par Steinkopf sur les arsines ont permis d'établir, pour les radicaux acycliques et mixtes, les deux séries suivantes :

Soufre

$$C^6H^5-CH^2- < CH^2=CH-CH^2 < CH^3 < C^2H^5 < C^3H^7 < C^4H^9.$$

Arsenic.

$$CH^3 < C^2H^5 < C^3H^7 < C^4H^9 \ldots < C^6H^5.$$

Enfin, en chauffant les aminochlorures dérivés des acides organiques qui portent à l'azote deux radicaux différents, on peut provoquer leur décomposition avec élimination de chacun des radicaux sous forme de chlorure d'alcoyle, d'après le schéma

$$(R')(R'')N.C(Cl^2)C^6H^5 \rightarrow R'Cl + R''N=C(Cl)C^6H^5.$$

Cette réaction nous permet donc également de comparer les forces d'attache des deux radicaux R'' et R'. Une série d'essais, faits jusqu'à présent exclusivement avec les radicaux acycliques, a conduit à une série identique à celle obtenue dans l'action du bromure de cyanogène sur les amines.

Conclusions. — Les méthodes de Braun, qui constituent pour la

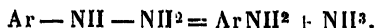
plupart des méthodes directes permettant de comparer la force d'attache des radicaux aux atomes voisins, sont avant tout des méthodes qualitatives. Elles permettent de classer les radicaux dans l'ordre croissant de leur force d'attache, sans qu'on puisse indiquer pour cette propriété des valeurs numériques. La comparaison des résultats obtenus avec ceux fournis par d'autres méthodes montre parfois des contradictions assez difficiles à interpréter, comme c'est le cas pour les naphtyles isomères comparés au phényle; on notera toutefois qu'il s'agit là d'une méthode indirecte. D'autre part, dans le cas des radicaux acycliques, non seulement les auteurs n'ont pu constater de changements périodiques des capacités affinitaires des radicaux acycliques, tels que les laisse prévoir la théorie, mais encore l'ordre dans lequel se classent ces radicaux est l'inverse de celui qu'on trouve d'après les autres méthodes.

II. — MÉTHODES INDIRECTES.

A. — Méthodes chronométriques. (Mesure des vitesses de réactions).

1. — Réduction des phénylhydrazines substituées [1].

H. Franzen a observé que la phénylhydrazine et ses dérivés, soumis à l'action du chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, subissent une rupture de la liaison entre les deux atomes d'azote avec formation d'ammoniac et de l'aniline correspondante

$$Ar-NH-NH^2 = ArNH^2 + NH^3.$$

Si l'on mesure la *vitesse* avec laquelle se fait cette réaction, on constate qu'elle est très variable suivant la nature et la position des substituants fixés sur le noyau benzénique.

Si nous nous plaçons au point de vue de la théorie de l'affinité variable, il est facile de voir que le renforcement de la liaison

[1] H. Franzen, *J. pr. Ch.*, 2e série, t. 97, 1918, p. 61 et 446

entre le radical Ar et l'atome d'azote voisin aura pour suite un affaiblissement correspondant de la liaison entre les deux azotes, comme le montre le schéma

$$Ar - NH - NH^2.$$

Cette liaison affaiblie se rompra donc avec une vitesse d'autant plus grande que la capacité affinitaire de Ar sera plus élevée. La vitesse de réduction pourra servir à apprécier la valeur relative de la capacité affinitaire du radical Ar.

Une série de mesures, faites avec des phénylhydrazines substituées, a conduit aux résultats qui sont consignés dans le tableau suivant :

R	K'
$R = C^6H^5$	K' 0,019
$R = o\text{-}CH^3.C^6H^4$	K' 0,035
$R = p\text{-}CH^3.C^6H^4$	K' 0,043
$R = m\text{-}CH^3.C^6H^4$	K' 0,021
$R = o\text{-}Cl.C^6H^4$	K' 0,023
$R = p\text{-}Cl.C^6H^4$	K' 0,020
$R = m\text{-}Cl.C^6H^4$	K' 0,012
$R = o\text{-}Br.C^6H^4$	K' 0,017
$R = p\text{-}Br.C^6H^4$	K' 0,018
$R = m\text{-}Br.C^6H^4$	K' 0,013
$R = o\text{-}I.C^6H^4$	K' 0,032
$R = p\text{-}I.C^6H^4$	K' 0,052
$R = m\text{-}I.C^6H^4$	K' 0,014
$R = p\text{-}C^6H^4.COOH$	K' 0,008
$R = m\text{-}C^6H^4.COOH$	K' 0,011
$R = p\text{-}C^6H^4.SO^3H$	K' 0,009
$R = m\text{-}C^6H^4.SO^3H$	K' 0,011
$R = 2.6\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	K' 4,19
$R = 2.4\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	K' 2,49
$R = 2.3\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	K' 0,130
$R = 2.5\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	K' 0,107
$R = 3.4\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	K' 0,102
$R = 2.4.6\text{-}(CH^3)^3C^6H^2$	K' 3,99
$R = 2.4.5\text{-}(CH^3)^3C^6H^2$	K' 1,05

Si, pour faciliter la comparaison, on calcule les valeurs des capacités affinitaires trouvées d'après ces procédés, en les supposant proportionnelles aux constantes de vitesse et en faisant celle de C^6H^5 égale à l'unité, on obtient le tableau suivant :

$R = C^6H^5$	1,00
$R = o\text{-}CH^3.C^6H^4$	2,89
$R = p\text{-}CH^3.C^6H^4$	2,26
$R = m\text{-}CH^3.C^6H^4$	1,10
$R = o\text{-}Cl.C^6H^4$	1,21
$R = p\text{-}Cl.C^6H^4$	1,05
$R = m\text{-}Cl.C^6H^4$	0,66
$R = o\text{-}Br.C^6H^4$	0,89
$R = p\text{-}Br.C^6H^4$	0,94
$R = m\text{-}Br.C^6H^4$	0,68
$R = o\text{-}I.C^6H^4$	2,73
$R = p\text{-}I.C^6H^4$	2,73
$R = m\text{-}I.C^6H^4$	0,73
$R = p\text{-}C^6H^4.COOH$	0,42
$R = m\text{-}C^6H^4.COOH$	0,57
$R = p\text{-}C^6H^4.SO^3H$	0,47
$R = m\text{-}C^6H^4.SO^3H$	0,57
$R = 2.6\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	220,5
$R = 2.4\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	131
$R = 2.3\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	6,84
$R = 2.5\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	5,63
$R = 3.4\text{-}(CH^3)^2C^6H^3$	5,36
$R = 2.4.6\text{-}(CH^3)^3C^6H^2$	210
$R = 2.4.5\text{-}(CH^3)^3C^6H^2$	55,2

La comparaison de ces chiffres nous conduit aux conclusions suivantes.

L'introduction de groupes *méthyles* dans le noyau benzénique augmente d'une façon générale la vitesse de réduction des phénylhydrazines, et, par conséquent, la capacité affinitaire du groupe phényle. Cette action de la substitution méthylée se fait

surtout sentir quand elle a lieu en position ortho ou para; elle est presque nulle en position méta. L'augmentation du nombre des méthyles substituants augmente très rapidement la capacité affinitaire, surtout quand ces groupes sont placés en position ortho et para.

Le *chlore* augmente légèrement la capacité affinitaire du phényle quand il se trouve en position ortho; son influence est insignifiante en para; enfin, en méta, il diminue notablement la capacité affinitaire. L'*iode* augmente assez fortement la capacité en positions ortho et para (son influence est de l'ordre de grandeur de celle du méthyle), mais il la diminue en position méta. Le *brome* diminue toujours la capacité affinitaire quelle que soit la position qu'il occupe; mais cette diminution est notablement plus prononcée en méta. Enfin, les groupes SO^3H et COOH diminuent notablement la capacité affinitaire aussi bien en para qu'en méta (les dérivés ortho n'ont pas été étudiés).

Il convient de remarquer que cette méthode ne semble pas présenter une très grande rigueur En effet, les chiffres indiqués dans le tableau ci-dessus ne représentent que les *valeurs moyennes* des constantes de vitesse observées. Lorsqu'on examine les chiffres donnés par l'auteur dans la partie expérimentale, on voit que les diverses « constantes » de vitesse observées présentent des variations assez considérables et que, d'une façon générale, au lieu de rester fixes, elles diminuent avec le temps, on ne peut donc tenir compte que de l'ordre de grandeur des résultats obtenus et résumés ci-dessus.

2 — Dédoublement des benzoxazols substitués [1].

Cette méthode a été préconisée par Skraup qui l'a appliquée à un assez grand nombre de radicaux acycliques et cycliques. Elle est basée sur ce que le benzoxazol et ses dérivés de substitution extranucléaire alcoylés ou arylés possèdent la propriété de s'hydrolyser par HCl avec ouverture du noyau et formation d'acido-

---

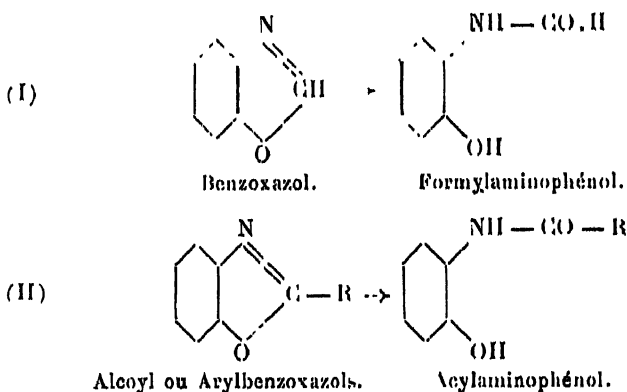
(1) Skraup, *Lieb. Ann*, t. 419, 1919, p. 1-92 — Skraup et Moser, *D. ch. Ges.*, t. 55, 1922, p. 1080.

aminophénols et que cette hydrolyse s'effectue avec des vitesses très différentes suivant la nature du substituant R.

(I) Benzoxazol → Formylaminophénol.

(N, CH, O) → NH — CO.H, OH

(II) Alcoyl ou Arylbenzoxazols → Acylaminophénol.

(N, C — R, O) → NH — CO — R, OH

Tandis que le benzoxazol (R = H) et le 2-méthylbenzoxazol s'hydrolysent totalement au bout de 4 heures (I), le 2-phénylbenzoxazol ne donne de quantités appréciables de benzoylaminophénol qu'après 2 jours de chauffage (II).

Skraup a étudié d'une manière méthodique différents dérivés du benzoxazol substitués et il a noté les temps nécessaires pour obtenir un même taux de produit final à savoir une transformation de 50 pour 100. Il a ainsi obtenu des résultats qui sont consignés dans son premier mémoire et qui sont rassemblés dans le tableau suivant :

Une transformation atteignant 50 *pour* 100 *est obtenue avec le :*

		h m
2-benzylbenzoxazol	après environ	0.35
2-méthylbenzoxazol...	»	40
2-*n*-hexylbenzoxazol..	»	3
2-cyclohexylbenzoxazol..	»	5
2-isobutylbenzoxazol. ,.	»	5.30
2-tert-butylbenzoxazol....	»	7.30
2-phénylbenzoxazol.	»	74
2-*p*-tolylbenzoxazol...	»	plus de 120h
2-naphtylbenzoxazol	»	plus de 120h
2-*p*-anisylbenzoxazol.	»	plus de 120h

Ces résultats montrent très nettement que, comparativement

aux radicaux acycliques, hydrocycliques et mixtes, les radicaux cycliques ralentissent notablement la vitesse de l'hydrolyse.

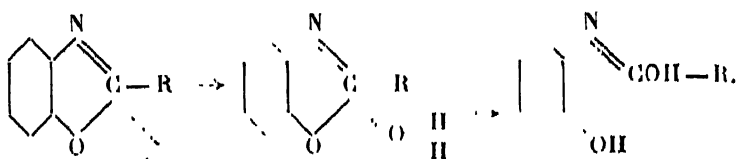
Dans un deuxième mémoire, le même auteur a étudié quelques autres radicaux et il a calculé les constantes de vitesse en admettant qu'il s'agit d'une réaction monomoléculaire (on a le droit de faire cette hypothèse, étant donné que l'eau réagissante se trouve en très grand excès). Les valeurs moyennes des constantes de vitesse trouvées par Skraup pour les différents radicaux sont consignées dans le tableau ci-dessous. Pour faciliter la comparaison, nous avons calculé les constantes des différents radicaux en faisant celle du phényle égale à 1 (colonne II). Si nous admettons que ces vitesses sont inversement proportionnelles aux capacités affinitaires des radicaux, nous pouvons également calculer les inverses de ces constantes $\frac{1}{K}$, qui représentent numériquement les valeurs relatives des capacités affinitaires des radicaux en question par les inverses des constantes (colonne III).

Constantes de vitesse de l'hydrolyse des benzoxazols

			I. K trouvé	II K' calculé (1)	III. $\frac{1}{K'}$.
A 19°	H	K = 0,0915	915	–	–
A 61°	$C^6H^5—CH^2$	K = 0,0094	950	–	–
	»	96			
	»	66			
	»	58			
	»	31			
	»	30			
	C^2H^5.	0,0032	320	–	–
	CH^3	0,0029	279	–	–
A 108°	CH^3.	K = 0,0857	86	4,77	0,21
	m-NO^2 C^6H^4	0,0059	59	3,27	0,306
	C^6H^5	0,0018	18	1	1
	p-$CH^3OC^6H^4$	0,000665	6,65	0,37	2,7
	β-$C^{10}H^7$	0,000530	5,3	0,29	3,44
	α-$C^{10}H^7$	0,00021	2,1	0,116	8,1
	o-CH^3 C^6H^4	0,0018	1,8	0,10	10
	p-NO^2 C^6H^4	0,00075	0,75	0,041	23,4

(1) En faisant K de C^6H^5 égal à 1.

Ces résultats montrent d'une façon très nette que les constantes de vitesse des radicaux acycliques et mixtes sont de beaucoup supérieures à celle des radicaux de la série cyclique. Pour interpréter ce phénomène, Skraup fait l'hypothèse suivante. Il admet que l'ouverture du noyau oxazolique se fait avec addition préalable d'une molécule d'eau à l'atome de carbone α. Plus cet atome dispose d'affinités non saturées, plus ses lignes de force s'étendront dans l'espace et plus la molécule d'eau réagissante aura de chances d'arriver dans son champ d'attraction et, dès lors, plus la vitesse de la réaction sera grande.

N N N
C — R → C R H H → COH — R.
O O O OH

Si le radical R possède une capacité affinitaire faible, le carbone voisin sera relativement plus riche en affinités libres et l'addition de la molécule d'eau se fera plus rapidement; par contre, si ce radical possède une capacité affinitaire élevée, il absorbera une grande partie de l'affinité du carbone voisin, et ce dernier possédera une « valence partielle » affaiblie et, par conséquent, une faculté d'addition diminuée. L'addition de la molécule d'eau se fera donc plus difficilement, c'est-à-dire plus lentement, et la vitesse de l'hydrolyse sera d'autant plus faible. Cette interprétation explique donc le fait que les benzoxazols substitués par des radicaux aromatiques dont les capacités affinitaires sont élevées sont hydrolysés beaucoup plus lentement que les benzoxazols de la série acyclique.

Toutefois, il convient de remarquer, comme le font observer Auwers et Wegener [1], que Skraup admet tacitement que *seule la vitesse de la réaction primaire, c'est-à-dire celle de l'addition d'eau*, est différente dans les divers cas qu'il étudie, tandis que la vitesse proprement dite *de l'ouverture du cycle* reste sensiblement constante. Les mesures de Skraup représentent donc des mesures

---

[1] Auwers et Wegener, *J. pr. Ch.*, 2e série, t. 106, 1923, p. 226.

de la somme des vitesses de deux réactions dont l'une est considérée arbitrairement comme étant approximativement constante.

D'autre part, il est à signaler que dans quelques cas, notamment pour le benzyl- et le benzoylbenzoxazol, la constante de vitesse trouvée ne concorde pas avec celle qu'on calcule d'après les formules d'une réaction monomoléculaire et que la vitesse diminue avec le temps, sans qu'il soit pour le moment possible de donner une interprétation à cette divergence.

A ces quelques réserves près, la méthode paraît suffisamment exacte pour permettre la comparaison des différents radicaux, et bien que la liste des radicaux examinés ne soit pas encore très importante, on peut formuler les quelques conclusions suivantes.

Conclusions. — En ce qui concerne les *radicaux acycliques* ou arylacycliques, on constate que c'est le benzyle qui possède la capacité affinitaire la plus faible; viennent ensuite l'*éthyle* et le *méthyle*.

Quant à l'*hydrogène*, il se place entre le benzyle et l'éthyle; toutefois, on ne peut pas en tirer de conclusion définitive sur la capacité affinitaire de l'hydrogène, car les déterminations concernant le benzoxazol ont été effectuées à une température différente, ce qui influe beaucoup sur la vitesse de réaction.

En définitive, si l'on excepte ce qui concerne l'hydrogène, les résultats fournis par l'étude des benzoxazols substitués concordent avec les conclusions de Meerwein, d'après lesquelles le benzyle et l'éthyle doivent posséder des capacités affinitaires plus faibles que le méthyle. Quant aux radicaux cycliques comparés entre eux, nous voyons que l'introduction des substituants augmente la capacité affinitaire, à l'exception du groupe NO^2 en position méta qui la diminue notablement. D'ailleurs d'une façon générale, la position méta est toujours défavorable.

3. — Hydrolyse des chlorures de benzyle substitués [1].

Lorsqu'on mesure la vitesse avec laquelle se fait la décompo-

---

[1] H. Franzen, *J. pr. Ch*, 2e série, t. 97, 1918, p. 61. — Von Braun et Engel, *Lieb. Ann.*, t. 436, 1924, p. 319.

sition par l'éthylate de sodium des chlorures de benzyle substitués

$$Ar - CH^2Cl + C^2H^5ONa = Ar - CH^2 - O - C^2H^5 + NaCl$$

on constate que cette vitesse varie suivant la nature du radical Ar.

En se plaçant au point de vue de la théorie de l'affinité variable, on peut dire que la liaison entre le chlore et le reste de la molécule sera d'autant plus facilement rompue que la capacité du radical Ar sera plus grande.

Le nombre d'observations concernant cette réaction n'est pas considérable. Les quelques mesures, faites par Franzen d'une part, et par Braun, d'autre part, ont donné les chiffres qui se trouvent consignés dans le tableau suivant :

$C^6H^5CH^2Cl$ .... K =	6,40	(Franzen)
	7,94	(Braun)
Moyenne........... . .	7,17	
o-$CH^3.C^6H^4CH^2.Cl$....	16,2	(Franzen)
m-$CH^3.C^6H^4.CH^2.Cl$	7,4	(Franzen)
p-$CH^3.C^6H^4.CH^2.Cl$...... .. .	10,10	(Franzen)
	11,87	(Braun)
Moyenne.............	10,98	(Braun)
p-$C^2H^5.C^6H^4.CH^2.Cl$..... ...	14,68	(Braun)
p-$C^6H^5.C^6H^4.CH^2Cl$....... . .	73,81	

Si l'on admet que les capacités affinitaires des radicaux étudiés sont proportionnelles aux vitesses de l'hydrolyse et si l'on fait la capacité affinitaire de C^6H^5 égale à l'unité, on trouve, pour les divers radicaux, les chiffres suivants :

C^6H^5..........	1
o-$CH^3.C^6H^4$	2,26
m-CH^3 C^6H^4	1,03
p-$CH^3.C^6H^4$...............	1,53
p-$C^2H^5.C^6H^4$.....	2,05
p-$C^6H^5.C^6H^4$..	10,29

Conclusions. — On voit que l'introduction du groupe *méthyle* en

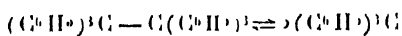
position *ortho* et *para* augmente la capacité affinitaire du phényle, tandis que le même groupe, placé en position *méta* a une action presque nulle. Le groupe *éthyle* en position *para* a une action plus grande que celle du groupe méthyle. Enfin, la substitution en *para* d'un groupe *phényle* provoque une très forte augmentation de la capacité affinitaire. Ces quelques faits concordent avec les résultats fournis par les autres méthodes, mais leur nombre est évidemment insuffisant pour qu'on puisse tirer des conclusions sur la valeur et l'importance de cette méthode.

B. — Méthodes basées sur l'étude des états d'équilibre.

I. — Dissociation des triarylméthyles (1).

La découverte sensationnelle de Gomberg (1900), consistant dans l'existence de corps nettement non saturés, les triarylméthyles, provenant de la dissociation des hexaaryléthanes, carbures qu'on pouvait supposer devoir être aussi stables que le tétraphénylméthane, a eu une répercussion considérable sur toutes les idées et notions jusque-là admises, non seulement concernant la fixité immuable de la tétravalence de l'atome de carbone, mais encore concernant l'égalité quantitative de valeur de chacune des valences

Le fait que l'hexaphényléthane $(C^6H^5)^3C-C(C^6H^5)^3$ et, d'une façon générale les hexaaryléthanes, possèdent la propriété de se dissocier avec formation de proportions plus ou moins grandes de triarylméthyles libres

$$(C^6H^5)^3C-C(C^6H^5)^3 \rightleftharpoons 2(C^6H^5)^3C$$

a montré que la quatrième affinité de liaison pouvait avoir des valeurs variables et, d'autre part, elle a conduit à une méthode de comparaison des capacités affinitaires des divers radicaux On

---

(1) On trouvera la bibliographie complète de ce sujet dans les deux monographies Schmidlin, *Das Triphenylmethyl*, chez Encke Stuttgart, 1914, et P Walden, *Chemie des freien Radikale*, chez Hirzel. Leipzig, 1924.

constate, en effet, que plus la capacité affinitaire des radicaux Ar est grande, plus la liaison entre les deux carbones centraux est affaiblie. L'équilibre entre la forme simple (triarylméthyle) et la forme double (hexaaryléthane) se trouve donc déplacé en faveur de la première et la valeur du degré de dissociation peut servir de mesure de la capacité affinitaire.

Les solutions colorées obtenues par l'action des métaux sur les chlorures de triarylméthyle $(Ar)^3C-Cl$ possèdent à un degré élevé les propriétés des corps non saturés (addition d'halogènes, d'oxygène, etc.); elles contiennent incontestablement une certaine proportion de la forme simple $(Ar)^3C$ en état d'équilibre avec la forme double

$$(Ar)^3C-C(Ar)^3 \rightleftarrows 2(Ar)^3C,$$

cet équilibre dépend de la *température*, *du dissolvant* et de la *nature des trois radicaux* R.

Le moyen le plus sûr pour établir la proportion des deux formes dans ces états d'équilibre consiste dans la détermination du poids moléculaire apparent de la substance qui se trouve en solution (par voie cryoscopique ou ébullioscopique). Le poids moléculaire trouvé, qui est généralement situé entre celui de la forme simple et celui de la forme double, permet de calculer quel est le pourcentage de chacune des formes dans la solution examinée.

Les mesures de Schlenk ont montré que ce pourcentage varie beaucoup suivant la nature des trois radicaux R. C'est ainsi que pour le triphénylméthyle $(C^6H^5)^3-C$, ce degré de dissociation n'est que de 2 à 3 pour 100; il monte à 15 pour 100 quand on remplace l'un des groupes C^6H^5 par le groupe biphényle $C^6H^5-C^6H^4$; l'introduction des deux groupes $C^6H^5-C^6H^4$ le fait monter déjà à 80 pour 100 et le tribiphénylméthyle $(C^6H^5C^6H^4)^3C$ est entièrement constitué par la forme simple et, dans ce cas, le degré de dissociation de l'hexaaryléthane est de 100 pour 100. Pour d'autres radicaux, tels que $CH^3O-C^6H^4$, $CH^3-C^6H^4$, etc., on a constaté des différences analogues.

Des mesures récentes faites par Gomberg et ses collaborateurs, mesures qui se distinguent par une très grande précision, ont montré que l'état d'équilibre entre les deux formes dépend non seulement de la nature des radicaux, mais aussi de celle du dissol-

vant employé. Les résultats de Gomberg peuvent être résumés dans le tableau suivant :

Degré de dissociation des triarylméthyles dans divers dissolvants

Triarylméthyles	Dissolvants.			
	Benzène.	*p*-dichloro-benzène	*p*-bromo-toluène	Naph-talène.
C^6H^5 C^6H^5 — C — .. C^6H^5	-	-	-	-
o-$CH^3O.C^6H^4$ C^6H^5 — C — . . C^6H^5	25,8	49,3	32	-
p-CH^3O C^6H^4 C^6H^5 — C — ... C^6H^5	23,6	37,8	30,7	-
p-C^6H^5 CH^2O C^6H^4 C^6H^5 — C — ... C^6H^5	33,9	52,3	29,9	-
β-$C^{10}H^7$ C^6H^5 — C — .. C^6H^5	31,3	31,3	29,3	47,4
α-$C^{10}H^7$ C^6H^5 — C — C^6H^5	-	100	-	100
p-C^6H^5 C^6H^4 C^6H^5 — C — .. C^6H^5	15-20	-	-	-

En se basant sur ces résultats, Walden a calculé les *constantes de dissociation* qui concordent d'ailleurs très bien entre elles pour les différentes séries de mesure. Ces données se trouvent réunies dans le tableau suivant :

Constantes de dissociation des triarylméthyles.

	Dissolvants.			
	Benzène	o-C^6H^4Cl.	p-$CH^3C^6H^4Br$.	$C^{10}H^8$.
$(C^6H^5)^3 \equiv C$ ...				0,0028
o-$CH^3.C^6H^4$, $(C^6H^5)^2 \equiv C$ — ...	0,0046	0,027		—
p-$CH^3O.C^6H^4$, $(C^6H^5)^2 \equiv C$ — ...	0,0029	0,0165		
p-$C^6H^5.CH^2O.C^6H^4$, $(C^6H^5)^2 \equiv C$ — .	0,0056	0,032	0,0079	—
$C^{10}H^7$, $(C^6H^5)^2 \equiv C$ — .			—	0,029

Ces chiffres montrent que l'introduction de groupes méthoxyles dans le noyau augmente considérablement sa capacité affinitaire. D'autre part, le groupe β-naphtyle présente, vis-à-vis du phényle, une capacité affinitaire augmentée dont l'ordre de grandeur est le même que celui des phényles alcoxylés. Par contre, le groupe α-naphtyle montre une capacité affinitaire beaucoup plus élevée qui dépasse celles de tous les autres radicaux étudiés.

L'importance historique de cette méthode est considérable. C'est elle en effet qui a contraint les chimistes à admettre l'existence de « radicaux libres » ou, en d'autres termes, à accepter la variabilité de la valence du carbone. En somme, ce sont les résultats acquis dans cette série qui ont été la base de la doctrine de l'« affinité variable », doctrine qui a été ensuite étendue et appliquée avec succès à de nombreux problèmes totalement différents. Au point de vue pratique, cette méthode fournit d'utiles renseignements, mais elle n'est pas sans présenter de nombreux inconvénients. En se plaçant au point de vue purement expérimental, il faut convenir, comme le dit très bien Walden, « que les radicaux libres ne se laissent maîtriser que par les

maîtres en technique expérimentale » En d'autres termes, l'application *pratique* de la méthode exige non seulement un appareillage spécial et une bonne technique, mais encore elle ne peut conduire à des résultats sûrs que lorsqu'elle est effectuée par des expérimentateurs habiles, possédant à fond la technique, et habitués, par une longue pratique, au maniement de ces corps infiniment délicats et altérables que sont les « radicaux libres ».

Une autre circonstance vient restreindre la valeur de cette méthode; c'est qu'elle n'est applicable qu'aux *radicaux aromatiques à forte capacité affinitaire.* En effet, tous les essais faits en vue de remplacer, ne serait-ce qu'un seul des radicaux aromatiques du triphénylméthyle par un radical acyclique, ont toujours conduit à des corps non dissociés. Ce fait n'a d'ailleurs rien d'étonnant; nous avons vu plus haut que le degré de dissociation de l'hexaphényléthane, qui contient des radicaux à capacité affinitaire déjà élevée, n'est que de 2 à 3 pour 100 Il est naturel que le remplacement d'un de ces trois phényles par un radical à capacité affinitaire plus faible fasse tomber ce degré de dissociation à zéro.

Enfin, un troisième inconvénient provient de ce que la méthode cesse de donner des renseignements comparatifs dès que le degré de dissociation atteint 100 pour 100. En effet, dès que deux radicaux donnés conduisent à la formation des triarylméthyles complètement dissociés, la comparaison de ces radicaux entre eux devient impossible.

Remarquons encore, ainsi que nous l'avons déjà signalé, que l'état d'équilibre entre les deux formes, simple et double, ou, en d'autres termes, le degré de dissociation des hexaaryléthanes, dépend beaucoup de la température et du dissolvant employé. On ne peut comparer entre elles que les mesures faites dans des conditions identiques et en se servant du même dissolvant.

En résumé, nous pouvons dire que la méthode des triarylméthyles présente surtout un très grand intérêt théorique, mais qu'au point de vue pratique, elle comporte des difficultés expérimentales qui en restreignent notablement l'emploi et ne semblent pas permettre une extension considérable de l'étude des capacités affinitaires des divers radicaux.

2. — Halochromie des triarylcarbinols ([1]).

On sait depuis longtemps que les triarylcarbinols $(Ar)^3$ C.OH se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en donnant des solutions plus ou moins fortement colorées. On explique ce fait par la formation de sulfates complexes et l'on a donné à ce phénomène de formation de sels colorés à partir de substances incolores le nom d'« halochromie ».

En étudiant de plus près ce phénomène, Baeyer et Villiger ([1]) constatèrent que les solutions colorées des triarylcarbinols dans l'acide sulfurique se décolorent par addition d'alcool dilué, par suite de l'hydrolyse du sulfate halochrome, mais que la quantité d'alcool nécessaire pour rendre cette hydrolyse complète, c'est-à-dire pour décolorer complètement la solution, est très variable et qu'elle dépend de la nature des trois radicaux du triarylcarbinol.

En se plaçant au point de vue de la théorie de l'affinité variable, on peut dire que plus la *capacité affinitaire* des trois radicaux est grande, plus la liaison entre le carbone tertiaire et l'oxygène oxhydrylique est faible. Cet oxygène possède donc un excès d'affinité qui lui permettra de former des sels complexes avec les acides. La stabilité de ces sels sera évidemment d'autant plus grande que l'oxygène sera riche en affinité. On peut, par conséquent, dire que le « caractère basique » du carbinol sera d'autant plus prononcé que la capacité affinitaire de ses trois radicaux sera plus élevée.

La résistance des sulfates halochromes vis-à-vis de l'hydrolyse peut donc servir à mesurer comparativement les capacités affinitaires des divers radicaux.

L'étude expérimentale de Baeyer et Villiger a porté surtout sur les dérivés méthoxylés du triphénylcarbinol; ces auteurs ont constaté que l'introduction des groupes CH^3 O dans les noyaux, augmente considérablement la stabilité des sulfates halochromes :

Basicité du triphénylcarbinol..................	1
Basicité du *p*-méthoxytriphénylcarbinol...........	6,3

([1]) Baeyer et Villiger, *D. ch. Ges.*, t. 35, 1902, p. 3013. — H. Kauffmann, *D. ch. Ges.*, t. 46, 1913, p. 3788; t. 52, 1919, p. 1422. — Skraup et Freundlich, *D. ch. Ges.*, t. 55, 1922, p. 1073; *Lieb. Ann.*, t. 431, 1923, p. 243.

En étudiant les triphénylcarbinols mono-, di- et triméthoxylés en position para, Baeyer et Villiger ont trouvé que la basicité de ces carbinols croît très rapidement et qu'il y a non seulement addition des effets produits, mais même potentialisation, de sorte que les basicités augmentent en suivant sensiblement la série exponentielle : $a : a^2 : a^3$.

Le tableau suivant donne les chiffres trouvés et calculés :

	Basicité trouvée	Basicité calculée.
Triphénylcarbinol	1	1
Mono-*p*-méthoxytriphénylcarbinol .	6.3	6.5
Di-*p*-méthoxytriphénylcarbinol....	34	42
Tri-*p*-méthoxytriphénylcarbinol. ...	286	275

D'autre part, cette influence du groupe CH^3O se fait sentir surtout quand il se trouve en position para; elle est beaucoup plus faible en ortho et presque nulle en méta, comme le montrent les chiffres suivants :

	Basicité.
Triphénylcarbinol..........	1
Tri-méta-méthoxytriphénylcarbinol...	1,7
Tri-ortho-méthoxytriphénylcarbinol..	7,6
Tri-para-méthoxytriphénylcarbinol...	286

Si nous admettons que la *règle de Baeyer* s'applique également aux dérivés ortho et méta, nous pouvons calculer que la basicité relative du groupe ortho-anisyle est égale à 1, 97 et celle du méta-anisyle, égale à 1, 2. Toutefois, on n'a pas encore soumis ces calculs à une vérification expérimentale; ce n'est que dans le cas de l'ortho-ortho-para-triméthoxytriphénylcarbinol que Baeyer et Villiger ont pu vérifier leurs conclusions; la basicité calculée de ce corps est égale à $6,5 \times 1,97 \times 1,97 = 25,2$, tandis que l'expérience donne le chiffre 27,3.

L'étude de l'halochromie des triphénylcarbinols a été reprise plus tard par Kauffmann qui a étudié les triphénylcarbinols polyméthoxylés. Les résultats auxquels il est arrivé sont réunis dans le tableau suivant :

2.4-Diméthoxytriphénylcarbinol.................	57
3.4- »	43
2.5- »	6
3.5- »	9
2.4.6-Triméthoxytriphénylcarbinol..............	350
2.3.4- »	53
2.4.2'.4'-Tétraméthoxytriphénylcarbinol.........	1200
2.5.2'.5'- »	9
2.4.2'.4'.2''.4''-Hexaméthoxytriphénylcarbinol...	
2.5.2'.5'.2''.5''- »	11

Ces chiffres nous montrent que l'augmentation du nombre des groupes méthoxy accroît considérablement la basicité des carbinols et, par conséquent, la capacité affinitaire des radicaux correspondants.

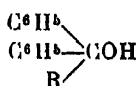
Or, si l'on compare les valeurs trouvées à celles qu'on peut calculer d'après la « règle de Baeyer », on constate que cette règle devient tout à fait inexacte : les valeurs trouvées sont, d'une façon générale, beaucoup plus élevées que les valeurs calculées. L'augmentation du nombre des groupes méthoxyles répartie sur les trois noyaux produit donc une potentialisation encore plus considérable que celle admise par Baeyer.

	Calculé.	Trouvé	Rapport calculé trouvé
2.4-Diméthoxytriphénylcarbinol	13	57	1 : 4,4
3.4- »	7,8	43	1 : 5,5
2.5- »	2,4	6	1 : 2,5
2.4.6-Triméthoxytriphénylcarbinol	26	350	1 : 13,5
2.3.4- » ...	15,6	53	1 : 3,4
2.4.2'.4'-Tétraméthoxytriphénylcarbinol	169	1200	1 : 7,1
2.5.2'.5'- » ..	5,86	9	1 : 1,5
2.4.6.2'.4'-Pentaméthoxytriphénylcarbinol.	338	∞	–
2.4.2'.4'.2''.4''-Hexaméthoxytriphénylcarbinol	2197	∞	-
2.5.2'.5'.2''.5'' » .	13,86	11	1 : 0,8

Tout récemment Skraup et Freundlich (1) ont essayé une généralisation intéressante de cette méthode, en comparant les « basi-

(1) *Loc. cit.*

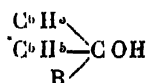
cités » d'une série de carbinols

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5 - COH \\ R \diagup \end{matrix}$$

dans lequels ils font varier le radical R.

Voici les résultats auxquels ils sont arrivés ; en série aromatique, tous les radicaux étudiés ont des capacités affinitaires plus fortes que C^6H^5, comme le montrent les chiffres suivants :

	Basicité.
$R = C^6H^5$	1
$R = p\text{-}CH^3C^6H^4$	2,55
$R = p\text{-}C^6H^5C^6H^4$	3,19
$R = p\text{-}CH^3O.C^6H^4$	6,99
$R = m\text{-}NO^2.C^6H^4$	0,56
$R = p\text{-}NO^2.C^6H^4$	17,74
$R = p\text{-}C^6H^4.COOH$	1,08

Skraup et Freundlich ont essayé d'étendre cette méthode aux radicaux de la série acyclique en mesurant la basicité d'une série de carbinols,

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5 - C\,OH \\ R \diagup \end{matrix}$$

dans lesquels R est, soit un hydrogène, soit un radical acyclique. Ces mesures leur ont donné les chiffres suivants :

	Basicité.
$R = C^6H^5$.	1
$R = H$..	0,330
$R = CH^3$.	0,361
$R = C^2H^5$	0,343
$R = n.C^3H^7$	0,368

Autant qu'on peut juger d'après ce petit nombre de mesures, les valeurs trouvées pour les radicaux impairs sont légèrement supérieures à celles de la série paire, ce qui est conforme aux vues théoriques sur l'affinité variable. Toutefois, il convient de noter que cette extension de la méthode de l'halochromie aux radicaux acycliques n'est pas à l'abri de toute critique. On peut faire en effet les deux objections suivantes :

1° Les valeurs trouvées pour les divers radicaux sont tellement rapprochées les unes des autres, qu'il nous semble que les différences observées sont presque à la limite ou dépassent peut-être même la limite des erreurs expérimentales, vu que l'exactitude de la méthode n'est pas très grande.

2° Une objection encore plus grave résulte du fait que ces mesures n'ont de valeur qu'à condition que le carbinol dissous dans SO^4H^2 ne subisse d'autres modifications que celle de la transformation en sulfate. Pour en être sûr, il faudrait que le carbinol se retrouve non modifié après la réaction. Si, au cours de la dissolution dans l'acide, il se produit une réaction autre que la formation du sulfate, par exemple, une déshydratation ou une déméthylation, les mesures faites n'auront pas de valeur. En effet, dans ce cas, nous observons non plus la coloration produite par le sulfate du carbinol, mais celle produite aussi par le mélange de ce corps et de ses produits de décomposition. Le chiffre trouvé sera alors complètement illusoire, vu que nous ne connaissons pas les valeurs affinitaires des autres radicaux qui peuvent se former. Comme, d'autre part, les carbinols qui contiennent un radical acyclique, à côté de deux phényles, sont relativement peu stables, il est très probable qu'au cours de la dissolution dans SO^4H^2, ils subissent, tout au moins en partie, une déshydratation. C'est pour cela que les valeurs trouvées par Skraup pour ces radicaux ne peuvent être acceptées que sous toutes réserves.

Dans un mémoire récent, Skraup et Moser ont d'ailleurs reconnu que l'extension de la méthode aux dérivés acycliques n'était pas admissible, étant donné qu'il y a une forte déshydratation des carbinols, avec formation de carbures éthyléniques qui donnent également lieu à des phénomènes d'halochromie; il s'ensuit que les chiffres indiqués plus haut pour les radicaux acycliques sont dépourvus de toute valeur.

Conclusions. — 1° Tous les radicaux aromatiques substitués, à l'exception du *m*-nitrophényle, possèdent des capacités affinitaires supérieures à celle du phényle.

2° L'augmentation du nombre des substituants provoque une très forte augmentation de la capacité affinitaire.

3° Le caractère électrochimique des radicaux ne semble pas

jouer un rôle important; le groupe carboxyle ne change presque pas la capacité affinitaire du phényle, tandis que le groupe NO^2 l'augmente très fortement en para et la diminue en méta.

4° L'influence favorable des substituants se fait sentir surtout en position para. Elle est beaucoup plus faible en ortho et presque nulle ou même défavorable en méta.

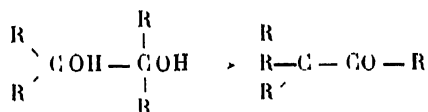
5° La règle de Baeyer concernant l'influence potentialisatrice des substitutions ne s'applique que d'une façon très approximative aux carbinols méthoxylés. En augmentant le nombre des groupes méthoxyles, la capacité affinitaire croît toujours plus rapidement qu'elle ne devrait le faire d'après cette règle.

6° La méthode ne se prête qu'à la comparaison des radicaux aromatiques entre eux et semble donner des résultats suffisamment précis pour permettre des comparaisons. D'après Skraup, l'exactitude de cette méthode est d'environ 5 pour 100

III. — MÉTHODES BASÉES SUR L'ÉTUDE DES PRODUITS FINAUX.

1. — Déshydratation des α-glycols bitertiaires (pinacones).

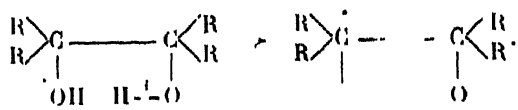
C'est un fait connu depuis longtemps que les α-glycols bitertiaires ou pinacones subissent, sous l'action des agents déshydratants, une transformation en cétones (pinacolines), accompagnée d'un déplacement de l'un des quatre radicaux entrant dans la constitution de ces glycols :

$$\begin{array}{l} R \\ \quad \diagdown \\ \quad \diagup \\ R \end{array} COH - \begin{array}{c} R \\ | \\ COH \\ | \\ R \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R \\ R—C — CO — R \\ R' \end{array}$$

Pour interpréter le mécanisme de cette réaction, diverses hypothèses ont été proposées, mais la seule qui ait résisté à la critique expérimentale est celle proposée par l'un de nous [1] Cette interprétation consiste à admettre qu'au moment de l'action de l'agent déshydratant sur le glycol, il y a élimination de l'un des deux

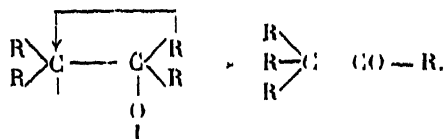
---

[1] TIFFENEAU, *Comptes rendus*, t. 143, 1906, p 687; *Ann. Ch Phys.*, 8e série, t. 10, 1907, p 330-373; *Rev gén Sciences pures et appliquées*, t. 18, 1907, p. 589.

oxhydryles avec l'hydrogène de l'autre :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!\underset{\overset{|}{OH}}{C} — \underset{\overset{|}{H-O}}{C}\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!\underset{|}{\dot{C}} — \quad — \underset{\overset{|}{O}}{C}\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

On peut admettre le passage par une *structure intermédiaire* à valences libres, qui n'est pas un vrai *produit intermédiaire* isolable, mais uniquement la représentation schématique de l'état de la molécule au moment de l'élimination des éléments d'eau.

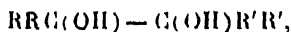
Pour atteindre la position d'équilibre représentée par la forme cétonique stable, l'un des radicaux doit nécessairement émigrer vers le carbone voisin :

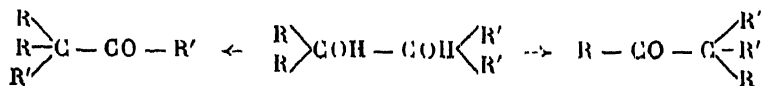
$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!\underset{|}{C} — \underset{\overset{|}{\overset{O}{|}}}{C}\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C \quad CO — R.$$

La migration apparaît comme structuralement nécessaire.

C'est grâce à cette interprétation qu'il devient possible d'étendre aux transpositions pinacoliques les idées sur l'affinité variable et d'en faire une méthode de comparaison des capacités affinitaires.

En effet, pour les pinacones mixtes contenant plusieurs radicaux différents, la théorie laisse prévoir plusieurs possibilités pour la marche de la réaction.

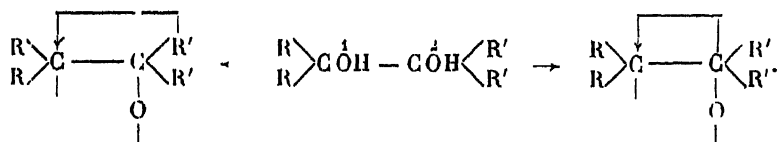
Soit, par exemple, une pinacone dissymétrique

$$RRC(OH) — C(OH)R'R',$$

il est facile de se rendre compte que la déshydratation peut donner naissance à deux pinacolines isomères formées, la première par migration du groupe R', la deuxième par migration du radical R :

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C — CO — R' \leftarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!COH — COH\!<\!\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix} \rightarrow R — CO — C\!\!<\!\begin{matrix} R' \\ R' \\ R \end{matrix}$$

La formule de constitution ne nous donne, évidemment, aucun moyen de prévoir quelle sera en réalité la marche de la réaction.

Si nous appliquons à cette pinacone le schéma ci-dessus, comme

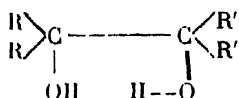
l'a fait Meerwein (1), nous voyons aussitôt que grâce à la constitution dissymétrique, la « structure intermédiaire » pourra avoir deux formes différentes, suivant que c'est l'oxhydryle du carbone 1 qui s'élimine, ou bien l'oxhydryle attaché au carbone 2 :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!C\!<\!\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix} \;\leftarrow\; \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\overset{1}{O}H - C\overset{2}{O}H\!<\!\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix} \;\rightarrow\; \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!C\!<\!\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}$$

Dans le premier cas, ce sera le radical R′ qui sera forcé d'émigrer; dans le second cas, ce sera au contraire le radical R qui changera de place.

Ce schéma nous montre que *la marche de la réaction transpositrice sera déterminée par la stabilité des deux oxhydryles.*

On peut se demander quels sont les facteurs qui, à leur tour, détermineront la stabilité relative des deux oxhydryles.

Si nous nous plaçons au point de vue de la théorie de l'affinité variable et si, dans le glycol ci-dessus, nous supposons que le radical R possède une « capacité affinitaire » de beaucoup supérieure à celle du radical R′, nous pouvons, en indiquant par un trait renforcé les « capacités affinitaires » fortes, représenter ce glycol par le schéma suivant :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!\underset{OH}{\underset{|}{C}}\!-\!-\!-\!\underset{H--O}{\underset{|}{C}}\!<\!\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}$$

Dans ce schéma, nous voyons nettement quel est celui de ces deux oxhydryles dont la liaison est la plus faible et qui, par conséquent, s'éliminera au cours de la déshydratation.

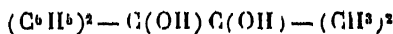
On détermine expérimentalement la constitution de la cétone obtenue, et la position de l'oxhydryle le plus stable est fixée par la place de l'oxygène cétonique dans cette cétone. Dans le cas où les capacités affinitaires des deux radicaux R et R′ sont du même ordre de grandeur, les stabilités relatives des deux oxhy-

(1) MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, t. 296, 1913, p. 200; t. 419, 19e série, p. 121; *voir* aussi A. ORÉKHOFF, *Bl. Soc. ch.*, 14e série, t. 25, 1919, p. 9.

dryles seront très voisines; les deux *structures intermédiaires* pourront se former simultanément et la déshydratation se produira avec formation d'un mélange des deux pinacolines isomères. Bien que la proportion de ces deux isomères dépende de la vitesse de réaction, il est certain que celle-ci est elle-même conditionnée par la nature des radicaux; il est certain que le taux de cette proportion constituera une évaluation de la stabilité des oxhydryles et, par suite, la capacité affinitaire des deux radicaux R et R'.

C'est en s'inspirant de ces idées que Meerwein a entrepris l'étude expérimentale de cette question. Ses premiers essais ont porté sur la comparaison des radicaux cycliques et acycliques.

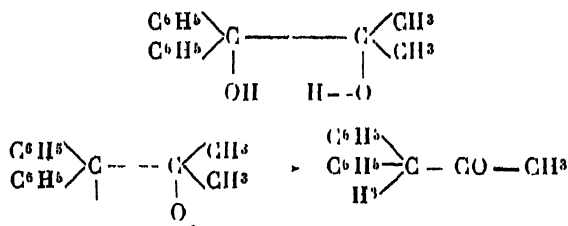
La diphényldiméthylpinacone dissymétrique

$$(C^6H^5)^2-C(OH)C(OH)-(CH^3)^2$$

lui a donné comme unique produit de déshydratation la cétone

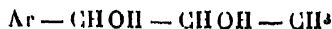
$$(C^6H^5)^2-C(CH^3)-CO-CH^3$$

formée par migration du groupe méthyle, d'après le mécanisme suivant :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow & & & \nearrow CH^3 \\ & C & \text{———} & C & \\ C^6H^5 \nearrow & | & & | & \searrow CH^3 \\ & OH & & H\text{--}O & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow & & & \nearrow CH^3 \\ & C\text{-- --}C & & \\ C^6H^5 \nearrow & | & | & \searrow CH^3 \\ & & O & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \searrow & \\ C^6H^5 - & C - CO - CH^3 \\ H^3 \nearrow & \end{matrix}$$

C'est donc l'oxhydrylc placé au voisinage des deux groupes aromatiques qui, seul, a été éliminé au cours de la réaction.

On est donc autorisé à conclure que la capacité affinitaire du phényle dépasse de beaucoup celle du CH^3; ce qui concorde avec les résultats fournis par les autres transpositions, et ce qui confirme ce qu'on savait déjà depuis longtemps par l'étude de la déshydratation, non seulement des alcools secondaires, mais surtout des glycols bisecondaires du type

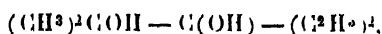
$$Ar-CHOH-CHOH-CH^3$$

qui se déshydratent tous avec départ de l'oxhydryle voisin du

radical cyclique (1)

$$Ar - CHOH - CHOH - CH^3 \xrightarrow{H^2O} Ar - CH^2 - CO - CH^3$$

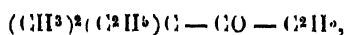
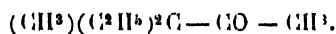
Poursuivant cette étude, Meerwein a examiné comparativement les radicaux de la série acyclique.

La diméthyldiéthylpinacone dissymétrique

$$(CH^3)^2COH - C(OH) - (C^2H^5)^2,$$

étudiée également récemment par Nybergh (2), donne par déshydratation un mélange des deux cétones

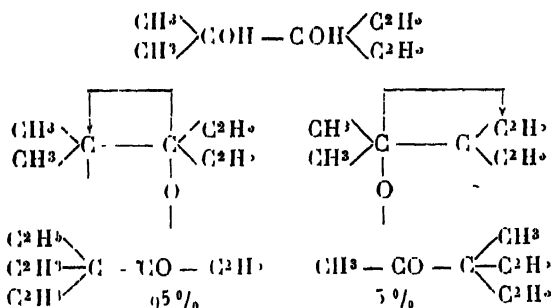
$$(CH^3)^2(C^2H^5)C - CO - C^2H^5,$$

et

$$(CH^3)(C^2H^5)^2C - CO - CH^3.$$

Mais c'est la première qui prédomine de beaucoup, la proportion des deux isomères est de 1 : 20 :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>COH - COH<\!\!\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C - C<\!\!\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C - C<\!\!\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5-\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>C - CO - C^2H^5 \quad 95\ \% \qquad CH^3 - CO - C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\-C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} \quad 5\ \%$$

En appliquant à cette pinacone les raisonnements développés plus haut, il est facile de déduire que la capacité affinitaire du groupe méthyle est environ 20 fois plus forte que celle du groupe éthyle.

Ainsi se trouve confirmée par l'expérience cette notion théorique que l'éthyle possède une capacité inférieure à celle du méthyle.

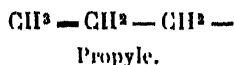
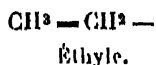
En appliquant le même raisonnement aux radicaux homo-

(1) TIFFENEAU, *Ann. Ch. Ph.*, 8e série, t. 10, p. 345, *C. R. Ac. Sc.*, t. 144, p. 1354, t. 150, p. 1181.

(2) NYBERGH, *D. ch. Ges.*, t. 55, 1922, p. 1960.

logues, on voit qu'au lieu de substituer à un méthyle CH^3— un radical de forte capacité comme CH^3 on lui substitue un radical faible comme l'éthyle, le radical propyle ainsi formé $CH^3-CH^2-CH^2$ sera d'une capacité affinitaire plus forte que l'éthyle et plus faible que le méthyle.

On peut représenter schématiquement ces différences par les formules suivantes :

CH^3-	CH^3-CH^2-	$CH^3-CH^2-CH^2-$
Méthyle.	Éthyle.	Propyle.

Par contre, le butyle normal possédera une capacité affinitaire affaiblie, comme le montre le schéma

$$CH^3-CH^2-CH^3-CH^2\text{-}$$

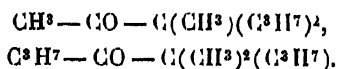
D'une manière générale, les radicaux normaux de la série acyclique doivent posséder des capacités affinitaires variant périodiquement : les radicaux *impairs* doivent posséder des capacités affinitaires plus fortes que celles des radicaux *pairs*.

Pour vérifier cette conclusion théorique, Meerwein a soumis à l'étude expérimentale les pinacones contenant les radicaux propyle et butyle normaux.

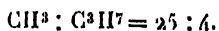
La diméthyl-*n*-propylpinacone

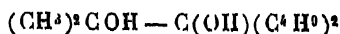
$$(CH^3)^2COH-COH(CH^2CH^2CH^3)^2$$

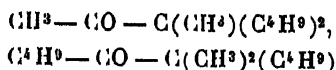
a donné par déshydratation un mélange des deux pinacolines

$$CH^3-CO-C(CH^3)(C^3H^7)^2,$$
$$C^3H^7-CO-C(CH^3)^2(C^3H^7).$$

dans la proposition de 5 parties de la première pour 4 parties de la seconde.

En appliquant à ce cas le même raisonnement que pour la diméthyldiéthylpinacone, on arrive à la conclusion que les capacités affinitaires du méthyle et du propyle sont dans la même proportion que 5 à 4 ou

$$CH^3 : C^3H^7 = 25 : 4.$$

L'essai analogue avec la diméthyldi-*n*-butylpinacone

$$(CH^3)^2COH-C(OH)(C^4H^9)^2$$

a donné à Meerwein un mélange des deux pinacolines

$$CH^3 - CO - C(CH^3)(C^4H^9)^2,$$
$$C^4H^9 - CO - C(CH^3)^2(C^4H^9)$$

dans des proportions telles que le rapport des capacités affinitaires du méthyle et du butyle normal doit être de 2 à 1.

En comparant les résultats de cette étude pour le méthyle, l'éthyle, le propyle et le butyle, nous voyons que la périodicité dans les valeurs des capacités affinitaires se trouve pleinement confirmée par l'expérience :

$$CH^3 : C^2H^5 : C^3H^7 : C^4H^9 = 20 : 1 : 16 : 10.$$

Toutefois, il convient de remarquer que, tandis que la différence entre le méthyle et l'éthyle est très forte, elle l'est beaucoup moins si nous comparons le butyle au méthyle.

La différence entre la capacité affinitaire des radicaux pairs et impairs n'est donc pas constante, mais va en diminuant au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série.

Cet exemple est très intéressant car, comme nous le croyons, c'est la première fois qu'un changement régulier et *périodique* a été constaté dans la marche d'une même réaction réalisée sur une série d'homologues.

Il convient de remarquer que cette étude n'est qu'à ses débuts et qu'il reste beaucoup de problèmes analogues à réaliser expérimentalement.

2. — Isomérisation des oxydes d'éthylène.

La rupture de l'une des liaisons de l'atome d'oxygène des oxydes d'éthylène, au cours de leur isomérisation en aldéhydes ou en cétones, peut fournir des indications précieuses sur la répartition des affinités électrostatiques entre les atomes et les groupements d'atomes de ces composés.

On sait, en effet, que par chauffage à une température suffisamment élevée, les oxydes d'éthylène sont susceptibles de s'isomériser en aldéhydes ou en cétones; l'oxygène oxydique rompt une de ses liaisons, vraisemblablement la plus faible, et il échange alors ses affinités avec l'atome de carbone auquel il reste lié; il se

transforme ainsi en un oxygène aldéhydique ou cétonique :

$$(I) \qquad R-CH-CH-R' \rightarrow R-CH^2-CO-R',$$
(avec pont O entre les deux CH)

$$(II) \qquad R-CH-CH-R' \rightarrow R-CO-CH^2-R'.$$
(avec pont O entre les deux CH)

On voit par ces exemples que, dans la plupart des cas, la constitution du produit final permet de décider si la rupture affecte l'une ou l'autre des liaisons de l'oxygène oxydique. Bien qu'on ne connaisse encore qu'un petit nombre de faits, ceux-ci sont suffisants pour tirer les quelques conclusions suivantes.

Dans les oxydes du type R — CH — CH — H (avec pont O) où R est un méthyle ou un phényle ([1]), la rupture a toujours lieu, et le plus souvent d'une manière exclusive, du côté du radical R, d'où il résulte que la capacité affinitaire des radicaux phényle et méthyle est supérieure à celle de l'hydrogène ([2])

Les oxydes disubstitués du type R — CH — CH — R (avec pont O) sont beaucoup plus intéressants, car ils permettent de comparer rigoureusement les radicaux R et R'. Lorsque R est un radical cyclique et R' un radical acyclique (méthyle), on constate que la rupture a toujours lieu suivant le type (I) formulé ci-dessus,

---

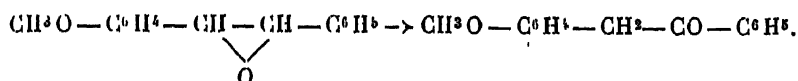
([1]) Quand l'oxyde d'éthylène est disubstitué dissymétriquement, c'est-à-dire dans les composés du type $R, R > C — CH^2$ (avec pont O) la liaison du carbone substitué devient encore plus faible et la rupture est de beaucoup facilitée (Tiffeneau, Klages).

([2]) Ces réactions comportent cependant un certain degré d'incertitude du fait qu'il y a possibilité de migration du radical R

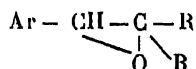
$$R-CH-CH^2 \rightarrow CHO-CH^2-R$$
(avec pont O entre CH et CH^2 ; flèche de migration de R vers CH^2)

d'où l'on peut déduire que la capacité affinitaire d'un aryle l'emporte sur celle d'un alcoyle.

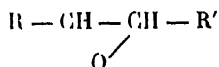
Nous ne possédons qu'un exemple en ce qui concerne la comparaison de deux radicaux acycliques entre eux. Lorsque R est un anisyle et R′ un phényle, on constate que la rupture a lieu du côté de l'anisyle (Tiffeneau et Mlle Lévy).

$$CH^3O-C^6H^4-CH-CH-C^6H^5 \quad (\text{pont } O \text{ entre les deux } CH) \longrightarrow CH^3O-C^6H^4-CH^2-CO-C^6H^5.$$

Il s'ensuit que la capacité affinitaire de l'anisyle l'emporte sur celle du phényle.

D'autre part, dans le cas des oxydes d'éthylène du type

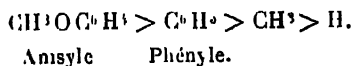
$$Ar-CH-C(R)-R \quad (\text{pont } O \text{ entre } CH \text{ et } C)$$

dans lesquels Ar est un aryle et R un méthyle, la rupture a toujours lieu du côté des deux substitutions, si bien que la capacité affinitaire du groupe aryle est en général inférieure à celle de deux radicaux acycliques, qu'ils soient à forte capacité affinitaire. Il n'en est plus de même lorsque ces deux radicaux sont à faible capacité comme $C^6H^5-CH^2$, c'est alors le radical cyclique qui le plus souvent l'emporte, et la rupture a lieu de son côté.

Conclusions. — Dans les oxydes d'éthylène, la rupture d'une des liaisons de l'oxygène oxydique se produit toujours pour deux substitutions symétriques R et R′ du type

$$R-CH-CH-R' \quad (\text{pont } O)$$

sur la liaison avec le radical qui paraît posséder la plus grande capacité affinitaire

Les divers radicaux étudiés peuvent se classer dans l'ordre suivant :

$$CH^3OC^6H^4 > C^6H^5 > CH^3 > H.$$

Anisyle Phényle.

CHAPITRE III.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS PAR LES DIFFÉRENTES MÉTHODES.

Avant de discuter les résultats auxquels conduisent les différentes méthodes, nous croyons utile de dire quelques mots sur la valeur relative de ces procédés.

Il convient de remarquer tout d'abord que ce sont les méthodes que nous appelons *indirectes* qui sont les plus intéressantes au point de vue théorique. En effet, d'après les principes que nous avons développés ci-dessus, la capacité affinitaire d'un radical se manifeste, non pas exclusivement par la solidité de sa liaison avec le radical auquel il est immédiatement lié, mais par la répercussion produite sur la stabilité d'une liaison voisine. Il convient de remarquer que la notion même de *capacité affinitaire* est une conséquence même de ces idées et qu'on ne saurait trop insister sur la différence tout au moins expérimentale entre cette propriété et la *force d'attache* ou *force de liaison* qui caractérise la stabilité relative de la liaison entre le radical en question et l'atome auquel il est *directement* lié. C'est cette dernière propriété qui est mesurée dans les méthodes que nous avons appelées *directes*

En ce qui concerne la valeur des méthodes employées, elle est très variable; de plus, leur exactitude relative est évidemment assez différente. En comparant entre elles les trois classes de méthodes : étude des vitesses de réaction, étude d'un équilibre et étude des produits finaux, on constate que chacune de ces classes possède ses défauts ou ses avantages.

L'étude des *vitesses de réaction* comporte, par son principe même, un caractère quantitatif; mais on peut formuler, comme l'ont fait certains auteurs, des critiques sur la légitimité des conclusions que l'on peut tirer de ces mesures. D'autre part, il convient de noter que des réactions secondaires, dont on ignore souvent la nature, viennent parfois troubler la marche régulière du phénomène; les *constantes de vitesses* qu'on trouve dans ces cas présentent des variations assez fortes. On est obligé de se conten-

ter de valeurs moyennes, qui se rapprochent plus ou moins de la valeur réelle. Dans certains cas, ces variations deviennent tellement importantes que la « constante » cesse d'avoir une valeur fixe, et les moyennes qu'on calculerait dans ces conditions représenteraient des chiffres dépourvus de toute valeur réelle.

D'autre part, l'intervention de *catalyseurs*, dont on ne soupçonne souvent même pas la présence, peut modifier et troubler l'allure et la vitesse d'une réaction, de sorte que les mesures deviennent tout à fait illusoires.

Toutefois, à ces quelques réserves près, nous croyons que ces méthodes sont appelées à rendre de grands services pour l'étude des questions qui nous intéressent, et cela grâce à leur caractère quantitatif qui permet des comparaisons assez précises.

Les méthodes basées sur l'*étude d'un équilibre* sont, au point de vue théorique, exemptes du défaut des méthodes de la classe précédente. Mais le nombre de réactions qui se prêtent à l'étude d'un tel équilibre est assez restreint et présente souvent de grandes difficultés expérimentales.

Enfin, les méthodes basées sur l'*étude des produits finaux* sont évidemment les plus intéressantes au point de vue chimique. En effet, ces méthodes recourent à des *réactions indéfinies* pour lesquelles la structure permet de prévoir plusieurs orientations possibles et *a priori* aussi probables les unes que les autres. Au point de vue du chimiste, il est évidemment beaucoup plus intéressant de reconnaître l'*allure* que prend une réaction quand on fait varier l'un des radicaux substituants, que de suivre les variations de vitesse ou d'équilibre de réactions qui sont identiques dans leur résultat final et ne diffèrent entre elles que par le côté quantitatif. Malheureusement, la plupart de ces méthodes manquent d'exactitude; la séparation rigoureuse des produits finaux (et parfois même leur identification et leur mise en évidence) est souvent laborieuse et même impossible. Les progrès de ces méthodes dépendent donc du perfectionnement de l'expérimentation chimique en général.

Conclusions — L'examen des résultats acquis nous permet de tirer une première conclusion qui se dégage nettement de l'ensemble des faits connus et quelle que soit la méthode employée,

c'est que *tous les radicaux de la série cyclique présentent des capacités affinitaires et des forces d'attache supérieures à celle des radicaux de la série acyclique*. A ce point de vue, ces deux grandes classes de radicaux, cycliques et acycliques, se divisent en deux groupes bien distincts. Il convient donc de faire séparément la comparaison entre les différents radicaux de ces deux groupes.

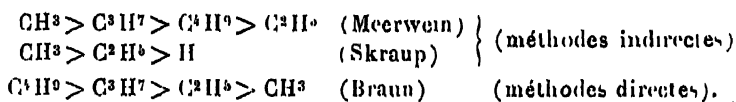
a. Radicaux acycliques. — Nous ne disposons pour cette classe de radicaux que d'un petit nombre de faits.

Les études de Meerwein ont nettement montré que la capacité affinitaire des *radicaux acycliques normaux* varie d'une façon *périodique*. Parmi ces radicaux, c'est le méthyle qui possède la capacité affinitaire la plus élevée, ensuite vient le propyle, suivi du butyle et de l'éthyle, qui a la capacité affinitaire la plus faible.

Par contre, les résultats obtenus par Braun, par une méthode directe, semblent indiquer que la *force d'attache* de ces radicaux augmente régulièrement et sans présenter d'oscillations périodiques avec l'augmentation du poids moléculaire.

Enfin, les quelques mesures de la vitesse d'hydrolyse des benzoxazols, faites par Skraup (procédé indirect), montrent que l'hydrogène possède la capacité affinitaire la plus faible, il est suivi de l'éthyle dont la capacité affinitaire est nettement inférieure à celle du méthyle.

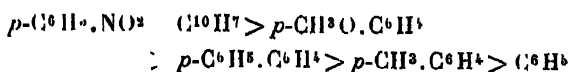
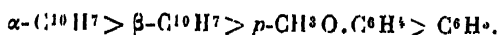
Nous pouvons donc résumer les résultats acquis dans cette série de la manière suivante en rangeant les radicaux dans l'ordre décroissant de leurs capacités affinitaires :

$CH^3 > C^3H^7 > C^4H^9 > C^2H^5$	(Meerwein)	(méthodes indirectes)
$CH^3 > C^2H^5 > H$	(Skraup)	
$C^4H^9 > C^3H^7 > C^2H^5 > CH^3$	(Braun)	(méthodes directes).

Nous voyons donc qu'il y a un désaccord manifeste entre les résultats de Braun et ceux des autres auteurs. Toutefois, comme nous l'avons déjà signalé, ces résultats sont basés sur des méthodes différentes dans leur principe (directes ou indirectes), et il est assez difficile de donner une interprétation suffisante de cette divergence, surtout étant donné que nous disposons d'un nombre de faits tout à fait insuffisant.

b. Radicaux cycliques. — Le nombre de faits connus concer-

nant les radicaux cycliques est plus considérable que ceux concernant la série acyclique. En résumant toutes les données obtenues à l'aide des différentes méthodes, nous pouvons classer les radicaux cycliques dans l'ordre décroissant de leur capacité affinitaire, de la manière suivante :

MÉTHODES INDIRECTES.

a. — Halochromie des carbinols.

$p\text{-}C^6H^4.NO^2 > C^{10}H^7 > p\text{-}CH^3O.C^6H^4$
$> p\text{-}C^6H^5.C^6H^4 > p\text{-}CH^3.C^6H^4 > C^6H^5$

b. — Hydrolyse des oxazols

$\alpha\text{-}C^{10}H^7 > \beta\text{-}C^{10}H^7 > p\text{-}CH^3O.C^6H^4 > C^6H^5.$

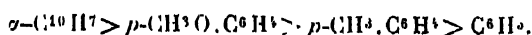
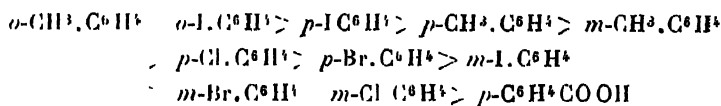
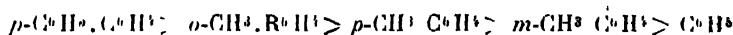
c. — Dissociation des hexaaryléthanes

$\alpha\text{-}C^{10}H^7 > p\text{-}CH^3O.C^6H^4 > p\text{-}CH^3.C^6H^4 > C^6H^5.$

d — Réduction des hydrazines.

$o\text{-}CH^3.C^6H^4 > o\text{-}I.C^6H^4 > p\text{-}I.C^6H^4 > p\text{-}CH^3.C^6H^4 > m\text{-}CH^3.C^6H^4$
$> p\text{-}Cl.C^6H^4 > p\text{-}Br.C^6H^4 > m\text{-}I.C^6H^4$
$> m\text{-}Br.C^6H^4 > m\text{-}Cl.C^6H^4 > p\text{-}C^6H^4COOH$

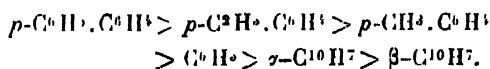
e — Hydrolyse des chlorures de benzyle

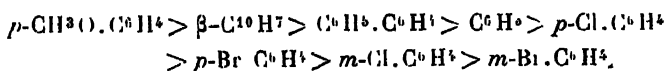
$p\text{-}C^6H^5.C^6H^4 > o\text{-}CH^3.C^6H^4 > p\text{-}CH^3.C^6H^4 > m\text{-}CH^3.C^6H^4 > C^6H^5$

MÉTHODES DIRECTES

f. — Action du sodium sur les éthers-oxydes.

$C^6H^5 > (\alpha\text{-}C^{10}H^7$ et $\beta\text{-}C^{10}H^7) > C^6H^5.CH^2$

g. — Action du bromure de cyanogène sur les amines, arsines et sulfures.

$p\text{-}C^6H^5.C^6H^4 > p\text{-}C^2H^5.C^6H^4 > p\text{-}CH^3.C^6H^4$
$> C^6H^5 > \alpha\text{-}C^{10}H^7 > \beta\text{-}C^{10}H^7.$

h. — Dédoublement des cétones par l'amidure

$p\text{-}CH^3O.C^6H^4 > \beta\text{-}C^{10}H^7 > C^6H^5.C^6H^4 > C^6H^5 > p\text{-}Cl.C^6H^4$
$> p\text{-}Br.C^6H^4 > m\text{-}Cl.C^6H^4 > m\text{-}Br.C^6H^4.$

En comparant ces différentes séries, obtenues à l'aide de méthodes très variées, on peut facilement constater que, d'une façon générale, elles concordent assez bien entre elles. L'ordre dans lequel les radicaux se classent est sensiblement le même. On peut faire en outre les constatations suivantes.

Influence des substitutions sur le noyau. — Autant qu'on peut en juger d'après le nombre de faits qui est évidemment insuffisant, il semble qu'il existe deux genres de substitutions, les unes augmentant la capacité affinitaire du groupe phényle, les autres la diminuant (voir *in fine* les conclusions générales).

Influence de la position. — L'action renforçante des radicaux substituants se manifeste surtout quand ces radicaux se trouvent en ortho et en para; elle devient très faible en position méta. Certains groupements comme NO^2 augmentent la capacité affinitaire en para et la diminuent en méta.

Influence du nombre des substitutions. — L'augmentation du nombre de mêmes substituants renforce considérablement leur action. Il y a non pas simple addition des effets, mais *potentialisation.* Toutefois, ce fait n'a été constaté que dans le cas de substituants « renforçants » (tels que CH^3O et CH^3); nous ignorons si l'augmentation du nombre de substituants abaissant la capacité affinitaire aurait pour suite une diminution plus grande encore ou bien, au contraire, une augmentation de cette capacité.

Une exception mérite toutefois d'être signalée; le comportement du groupe naphtyle, déterminé par différentes méthodes, semble être assez bizarre. En effet, les résultats obtenus par l'étude de l'halochromie des carbinols, par l'hydrolyse des oxazols, ainsi que par la dissociation des hexaaryléthanes démontrent que ce groupe possède incontestablement une capacité affinitaire de beaucoup supérieure à celle du groupe phényle. D'autre part, les résultats obtenus par Braun, ainsi que l'action du sodium par les éthers-oxydes indiquent aussi nettement que la force d'attache de ce radical à l'azote, à l'arsenic, au soufre et à l'oxygène est inférieure à celle du groupe phényle. Le cas du naphtyle constitue, par conséquent, un exemple typique dans lequel les deux propriétés « capacité affinitaire » et « force d'attache » ne varient pas dans le même sens.

2. — COMPARAISON QUANTITATIVE DE L'ORDRE DE GRANDEUR DE LA CAPACITÉ AFFINITAIRE DES RADICAUX.

Il est évidemment du plus grand intérêt de comparer les *résultats numériques* obtenus à l'aide des différentes méthodes. C'est, en effet, le meilleur moyen de se rendre compte de la valeur de ces méthodes et des conceptions qui sont à la base des procédés employés. En résumant tous les résultats acquis, nous pouvons les réunir dans le tableau suivant.

Tableau récapitulatif des capacités affinitaires trouvées par les différentes méthodes.

	Halochromie des carbinols.	Hydrolyse des oxazols	Dédoublement des cétones par Na	Réduction des hydrazines	Hydrolyse des chlorures de benzyle
C^6H^5	1	1	1	1	1
o-$CH^3O.C^6H^4$..	1,97	–	–	–	–
m-$CH^3O.C^6H^4$.	1,2	–	–	–	–
p-$CH^3O.C^6H^4$..	6,9	2,7	1,12-2,16	–	–
o-$CH^3.C^6H^4$..	–	–	–	2,89	2,26
m-$CH^3.C^6H^4$..	–	–	–	1,10	1,03
p-$CH^3.C^6H^4$.	2,55	–	–	2,26	1,53
p-$C^2H^5.C^6H^4$.			–	–	2,05
o-$Cl.C^6H^4$ ...		–	–	1,21	
m-$Cl.C^6H^4$...	–	–	0,05-0,32	0,66	–
p-$Cl.C^6H^4$.	–	–	0,18-0,51	1,05	–
o-$Br.C^6H^4$. .	–	–	–	0,89	–
m-$Br.C^6H^4$..	–	–	0,08-0,38	0,68	–
p-$Br.C^6H^4$.. ..	–	–	0,18-0,65	0,94	–
o-$I.C^6H^4$..		–	–	2,73	–
m-$I.C^6H^4$.		–	–	0,73	–
p-$I.C^6H^4$.	–	–	–	2,73	–
m-$NO^2.C^6H^4$.	0,56	0,36	–	–	–
p-$NO^2.C^6H^4$...	17,74	23,4	–	–	–
p-$C^6H^5.C^6H^4$	3,19	–	0,95-1,12	–	10,29
$C^{10}H^7$......	8,8	8,1	–	–	–
$C^{10}H^7$....	–	3,44	1,3-2,5	–	–
p-$C^6H^4.COOH$.	1,08	–	–	0,42	–
C^4H^5S	–	–	0,4	–	–

Malheureusement, une comparaison précise est impossible par suite de l'insuffisance du nombre de faits connus. Le tableau ci-dessus présente en effet un très grand nombre de lacunes et il est difficile de tirer, dès maintenant, des conclusions définitives.

Toutefois, il semble se dégager cette conclusion que la concordance entre les divers résultats obtenus est suffisante pour que nous puissions affirmer que les raisonnements sur lesquels sont basées les méthodes contiennent une grande part de vérité. En effet, les chiffres trouvés par les différentes méthodes concordent entre eux, tout au moins dans l'ordre de grandeur. Parfois la concordance est même tout à fait remarquable, comme par exemple dans le cas du groupe *naphtyle*, étudié par la méthode de l'halochromie et par la méthode des oxazols.

La comparaison de ces chiffres montre, d'autre part, que certains atomes ou groupements possèdent la propriété, soit d'*augmenter*, soit de *diminuer* quantitativement d'une manière très nette la capacité affinitaire du groupe phényle.

Il convient de signaler que ce n'est certainement pas le *caractère électrochimique* des radicaux qui détermine ces variations de capacités affinitaires. En effet, parmi les radicaux qui augmentent la capacité affinitaire, nous trouvons aussi bien des groupements basiques que des groupements acides ou neutres D'autre part, le même groupement, comme par exemple NO^2, peut produire aussi bien une augmentation énorme de la capacité affinitaire, quand il se trouve en position para, qu'une diminution notable, quand il est placé en méta.

Ce sont surtout les rapports qui existent entre la *capacité affinitaire* d'une part et la *force d'attache* et l'*aptitude migratrice* d'autre part, qui présentent le plus grand intérêt théorique. Il est évident que pour formuler des conclusions rigoureuses, il faudrait tenir compte d'un nombre considérable de facteurs, tels que, par exemple, les influences stériques Mais, dans l'état où se trouve actuellement la question, il serait prématuré de vouloir envisager tous les facteurs susceptibles d'intervenir. Il convient de sérier les problèmes et commencer par chercher à établir les rapports ci-dessus pour un nombre *restreint* de facteurs, sans toutefois négliger complètement les autres.

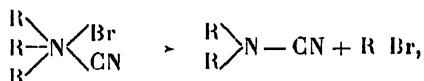
Actuellement, le problème de la capacité affinitaire et de ses rapports avec la constitution chimique et avec les autres propriétés des radicaux est nettement posé; son étude est poursuivie par d'assez nombreux chercheurs et par des voies tout à fait indépendantes. Nous pensons qu'il se dégagera bientôt de cet ensemble d'études des conclusions très intéressantes pour le problème de la valence et pour la question de la répartition des forces dans la molécule.

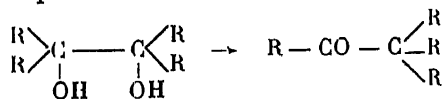
CHAPITRE IV.

ÉTUDE DES APTITUDES MIGRATRICES ET DE LEURS RAPPORTS AVEC LES CAPACITÉS AFFINITAIRES.

Nous avons indiqué, dans l'un des paragraphes précédents, que les méthodes directes employées pour la mesure des forces d'attache des différents radicaux sont toutes basées sur des réactions accompagnées d'une *rupture* entre le radical étudié et l'atome auquel il est immédiatement lié. Parmi les réactions transpositrices, nous en trouvons également qui possèdent cette particularité, avec toutefois cette différence que, dans ce genre de réaction, le radical qui se détache de l'atome auquel il était primitivement lié ne s'élimine pas entièrement, mais change de place dans la molécule.

Dans les méthodes directes, comme par exemple dans la décomposition des bromocyanures

$$\begin{matrix}R\diagdown\\R-N\!\!<\!\!\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix}\\R\diagup\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!\!N-CN+R\,Br,$$

la rupture de l'un des trois radicaux est accompagnée de l'élimination complète de ce radical et il y a dédoublement de la molécule en deux parties Au contraire, dans une réaction transpositrice, telle que la déshydratation des pinacones, le radical qui se sépare de l'atome de carbone auquel il était lié n'est pas détaché définitivement; il reste dans la même molécule et ne fait que changer de place :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!\!\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \rightarrow R-CO-C\!\!\begin{matrix}\diagup R\\-R\\\diagdown R\end{matrix}$$

Il s'agit donc d'une rupture spéciale au sujet de laquelle il nous a paru nécessaire de faire dans notre rapport une étude particulière.

Dans les méthodes de mesure des forces d'attache, la rupture du radical qui se sépare du reste de la molécule dépend en grande partie de la force avec laquelle le radical en question est lié, tandis que, dans les réactions transpositrices, il y a non seulement le premier facteur qui intervient, mais peut-être aussi la nature des radicaux qui se trouvent au voisinage de l'atome *vers lequel* le radical migrateur va se diriger. Ces réactions présentent par conséquent un caractère assez complexe.

De même que nous avons cru devoir établir dans le premier cas la notion expérimentale de *force d'attache* telle qu'on la mesure dans les méthodes directes, de même nous croyons nécessaire d'adopter la notion expérimentale d'*aptitude migratrice* des différents radicaux.

En effet, dans de nombreuses réactions transpositrices pour lesquelles on peut prévoir plusieurs orientations possibles et dans lesquelles le résultat final diffère suivant que c'est l'un ou l'autre des radicaux susceptibles de migration qui émigre, on observe le plus souvent qu'il y a prédominance migratrice et parfois même migration exclusive de certains radicaux. En d'autres termes, on constate que les radicaux possèdent des *tendances différentes, mais sensiblement constantes à la migration*, aussi croyons-nous pouvoir parler de l'*aptitude migratrice des radicaux* comme d'une propriété aussi caractéristique que la force d'attache ou la capacité affinitaire.

Sans doute, toutes les réactions transpositrices ne se prêtent pas également à la comparaison des aptitudes migratrices de différents radicaux, mais en faisant parmi ces diverses réactions un choix judicieux, tel que celui que nous avons conseillé dans un de nos récents mémoires (1), on peut examiner celles qui nous intéressent.

Les considérations que nous avons émises à ce sujet nous ont amenés à considérer que c'est surtout à la transposition pinacolique ainsi qu'aux diverses modifications de la transpo-

(1) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bl. Soc. Ch.*, (4), t. 35, p. 1639, 1924.

sition semi-pinacolique qu'il faut s'adresser pour avoir des renseignements précis sur les aptitudes migratrices des radicaux.

2. — Examen des faits connus concernant les aptitudes migratrices

I — SÉRIE CYCLIQUE.

Comparaison des radicaux cycliques entre eux. — Les seuls travaux qui présentent un caractère assez général et qui se distinguent par l'exactitude des méthodes employées sont ceux effectués par MM. Montagne et Koopal ([1]), sur la déshydratation pinacolique des benzopinacones symétriques halogénées. En étudiant les benzopinacones chlorées, bromées, iodées et fluorées, ces auteurs ont constaté que l'introduction d'un halogène dans le noyau benzénique n'influe que peu sur son aptitude migratrice et qu'on obtient dans la déshydratation de ces pinacones un mélange des deux produits théoriquement possibles. Les auteurs ont pu déterminer assez exactement la quantité relative de ces produits, ce qui permet une comparaison des aptitudes migratrices de ces quatre radicaux En faisant l'aptitude migratrice de $C^6H^5 = 1$, on peut calculer d'après les résultats de Montagne et Koopal que ces aptitudes migratrices possèdent approximativement les valeurs suivantes

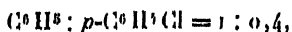
p-C^6H^4F	1,86
p-C^6H^4Cl	0,66
p-$C^6H^4.Br$	0,75
p-C^6H^4I..	1,00

Nous voyons donc que le fluor *augmente nettement* l'aptitude migratrice du noyau benzénique, que le chlore et le brome la *diminuent un peu* et que l'iode n'a pas d'influence.

([1]) Montagne et Koopal, *Rec. Tr ch.*, t. 26, p 253, 273. *Ibid*, t. 29, 1910, p 150. — Koopal, *Ibid.*, t. 34, p 115.

Il est intéressant de comparer ces chiffres avec ceux qu'ont obtenus Stieglitz et ses collaborateurs dans l'étude de la transposition des triarylméthylazides chlorées et bromées dans l'un des noyaux aromatiques.

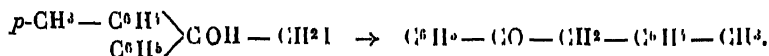
Les résultats obtenus par ces auteurs ont donné les chiffres approximatifs suivants :

$$C^6H^5 : p\text{-}C^6H^4Cl = 1 : 0{,}4,$$
$$C^6H^5 : p\text{-}C^6H^4Br = 1 : 0{,}5.$$

Ces résultats concordent donc, tout au moins en ce qui concerne leur ordre de grandeur, avec les résultats obtenus dans la série pinacolique. Nous voyons qu'ici également, l'introduction du chlore ou du brome *en position para* diminue l'aptitude migratrice du noyau benzénique.

Ces conclusions se rapportent au noyau benzénique halogéné en position para. Si l'on s'adresse aux mêmes produits, mais substitués en position ortho et méta, on arrive à la constatation intéressante, faite par Koopal, que l'influence de ces mêmes atomes est beaucoup plus importante que pour les dérivés para. On n'obtient qu'un seul produit, formé par migration exclusive du groupe C^6H^5. L'introduction de Cl ou de Br affaiblit donc légèrement l'aptitude migratrice du phényle en position para et la fait tomber à zéro en position ortho et méta.

En dehors des groupes phényles halogénés, nous ne savons presque rien sur le comportement des autres groupements aromatiques. Pour le groupe *p*-tolyle $CH^3.C^6H^4$, nous possédons une indication déjà ancienne de Thörner et Zincke (1), d'après laquelle ce groupe, opposé à un C^6H^5, émigrerait de préférence à ce dernier. Sans doute l'identification du produit formé ne paraît pas absolument rigoureuse et le travail mériterait d'être repris, mais la comparaison de ces deux radicaux a été faite par l'un de nous en série semi-pinacolique par action de NO^3Ag sur l'iodhydrine ci-dessous (2) :

$$\left.\begin{matrix} p\text{-}CH^3-C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\rangle COH - CH^2I \rightarrow C^6H^5 - CO - CH^2 - C^6H^4 - CH^3.$$

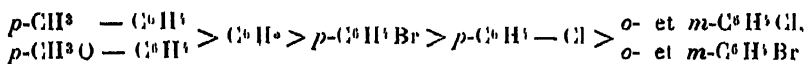
---

(1) Thorner et Zincke, *D. ch. Ges*, t. 11. 1988

(2) Tiffeneau, *Ann. Ch. Ph.*, 8e série, t. 10, p. 360.

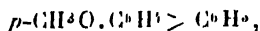
Il se produit, dans ce cas, la migration exclusive du groupe tolyle, ce qui confirme les conclusions de Thorner et Zincke.

Les quelques autres faits qu'on trouve dans la littérature, par exemple la prétendue prédominance de la migration des groupes xylyle et α-naphtyle (Elbs) sont de date ancienne et ont besoin d'être contrôlés.

En résumant le petit nombre de faits connus, nous pouvons classer comme suit les radicaux cycliques substitués d'après leurs aptitudes migratrices décroissantes :

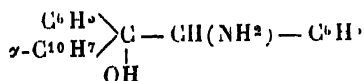
$$\begin{matrix} p\text{-}CH^3 - C^6H^4 \\ p\text{-}CH^3O - C^6H^4 \end{matrix} > C^6H^5 > p\text{-}C^6H^4Br > p\text{-}C^6H^4 - Cl > \begin{matrix} o\text{- et } m\text{-}C^6H^4Cl, \\ o\text{- et } m\text{-}C^6H^4Br \end{matrix}$$

Nous voyons donc que nos connaissances sur les aptitudes migratrices des radicaux aromatiques se réduisent à un petit nombre de faits et qu'elles présentent encore de nombreuses lacunes Non seulement la liste des radicaux étudiés mériterait d'être allongée, mais il faudrait aussi comparer entre eux quelques-uns de ces radicaux. Jusqu'à présent, en effet, on s'est contenté d'opposer un phényle substitué à un phényle simple, sans comparer entre eux les phényles à substitutions diverses.

Au cours de nos travaux sur ce sujet, nous avons pu combler en partie ces lacunes en démontrant, qu'aussi bien en série pinacolique qu'en série semi-pinacolique, le groupe anisyle possède une aptitude migratrice beaucoup plus grande que celle du groupe phényle

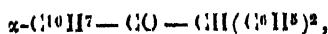
$$p\text{-}CH^3O.C^6H^4 > C^6H^5,$$

de sorte que, lorsqu'on oppose ces deux radicaux, on observe une migration exclusive du groupe anisyle

En ce qui concerne l'aptitude migratrice du radical α-naphtyle, son étude a conduit à des résultats contradictoires.

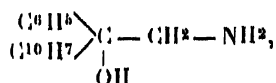
D'une part, Mc. Kenzie ([1]), en étudiant la désamination semi-pinacolique de l'amino-alcool

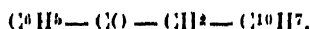
$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ \alpha\text{-}C^{10}H^7 \end{matrix} > \underset{\displaystyle OH}{\overset{}{C}} - CH(NH^2) - C^6H^5$$

([1]) Mc Kenzie et R. Roger, *Journ Ch Soc.*, t. 125, p. 845.

a obtenu la cétone

$$\alpha\text{-}C^{10}H^7 - CO - CH(C^6H^5)^2,$$

dont la formation ne peut être expliquée que par migration du groupe *phényle*. Ce dernier groupe aurait donc une aptitude migratrice *supérieure* à celle du groupe naphtyle.

Mais, d'autre part, M. Luce [1], en étudiant la désamination de l'amino-alcool

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^{10}H^7 \end{matrix}\!\!>\underset{\substack{| \\ OH}}{C} - CH^2 - NH^2,$$

a obtenu, dans cette réaction, une cétone à laquelle il faut attribuer la constitution suivante :

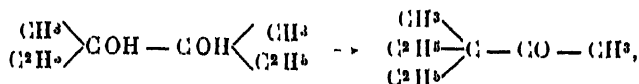
$$C^6H^5 - CO - CH^2 - C^{10}H^7.$$

Ce corps est formé, évidemment, par migration du groupe *naphtyle*. Le résultat de M. Luce indique donc que le naphtyle présente une aptitude migratrice *supérieure* à celle du groupe phényle, c'est-à-dire exactement le contraire de ce qui résulte des observations de Mc Kenzie.

Nous voyons dans ce cas que le naphtyle semble présenter une anomalie sur laquelle nous nous proposons de revenir à la fin de ce Chapitre.

II. — SÉRIE ACYCLIQUE.

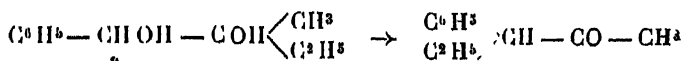
Comparaison des radicaux acycliques entre eux. - Si nos connaissances sur les aptitudes migratrices des radicaux cycliques sont restreintes, celles qui concernent les radicaux acycliques étaient, récemment encore, presque nulles. Le seul exemple de comparaison de deux radicaux acycliques qui, avant nos travaux, ait été étudié d'une façon un peu suivie est celui de la pinacone suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>COH - COH\!\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C - CO - CH^3,$$

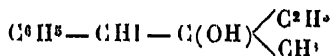
---

[1] Luce, *C. R. Acad. Sc.*, t. 180, p. 145

dans laquelle on trouve les radicaux éthyle et méthyle opposés l'un à l'autre, et qui se transforme en méthyléthylpentanone par migration prépondérante de l'éthyle.

Cette prédominance migratrice du groupe éthyle sur le groupe méthyle a pu être confirmée par l'un de nous, en collaboration avec Mlle Lévy, par l'étude de la déshydratation semi-pinacolique du phényldiméthylglycol

$$C^6H^5-CHOH-COH\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases} \rightarrow \begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\rangle CH-CO-CH^3$$

qui donne, par migration exclusive du groupe éthyle, la phényléthylacétone.

La transposition semi-pinacolique de l'iodhydrine correspondante

$$C^6H^5-CHI-C(OH)\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\end{cases}$$

conduit à la même cétone.

En dehors de ces exemples, nous n'avons aucune donnée sur les aptitudes migratrices relatives des autres radicaux acycliques. On admettait jusqu'à ces dernières années, en se basant surtout sur les travaux de Lieben et de ses collaborateurs, que parmi les radicaux acycliques, seul le méthyle était susceptible d'émigrer.

Or, Meerwein a pu démontrer, il y a quelques années, que cette conclusion était basée sur des essais défectueux (ou mal interprétés) et que les radicaux acycliques supérieurs sont bien capables d'émigrer Comme nous l'avons vu plus haut, l'éthyle émigre même beaucoup mieux que le méthyle

Étant donné le petit nombre de faits connus, l'un de nous a repris, en collaboration avec Mlle Lévy (1), l'étude des aptitudes migratrices des radicaux acycliques. Les résultats obtenus jusqu'à présent peuvent être résumés comme suit

Si l'on oppose un butyle normal à un méthyle, c'est le butyle

---

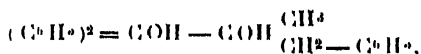
(1) Tiffeneau et Mlle Lévy, *Bl. Soc. Ch.*, 4e série, t. 33, p. 759, Mlle Lévy, *Ibid*, t 33, p. 1655. Les résultats fournis par cette étude ne doivent pas être considérés comme définitifs, car si les observations de Daniloff concernant la transposition de la triphénylacétaldéhyde en triphényltétranone pouvaient être généralisées et appliquées à toutes les aldéhydes trisubstituées la méthode employée deviendrait presque sans valeur

qui émigre exclusivement. Comme nous l'avons vu plus haut, l'éthyle émigre également mieux que le méthyle. Nous pouvons donc disposer ces radicaux d'après leurs aptitudes migratrices suivant la série décroissante

$$C^4H^9 \quad \text{et} \quad C^2H^5 . CH^3.$$

Il semblerait donc que les *radicaux pairs* aient une aptitude migratrice plus grande que les *radicaux impairs*. Toutefois, cette série présente encore des lacunes; non seulement on n'a pas encore comparé le butyle à l'éthyle, mais on n'a pas opposé les uns aux autres les divers radicaux de façon à pouvoir établir une liste plus complète.

Quant à la série mixte, le seul radical de cette série qui ait été étudié au point de vue de son aptitude migratrice est le benzyle $C^6H^5.CH^2$. L'un de nous a montré, il y a quelques années, que ce radical était susceptible d'émigrer, mais que son aptitude migratrice était moindre que celle du phényle. D'autre part, en étudiant la déshydratation du glycol

$$(C^6H^5)^2 = COH - COH \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - C^6H^5, \end{matrix}$$

l'un de nous a établi que dans cette réaction c'est le benzyle qui l'emporte sur le méthyle. Récemment, il a pu démontrer que le benzyle, opposé à l'éthyle, émigre de préférence. Nous voyons donc que le benzyle se place entre les deux séries cyclique et acyclique. Son aptitude migratrice est inférieure à celle des radicaux aromatiques, mais supérieure à celle de tous les radicaux acycliques.

Tels sont, rapidement exposés, les faits connus sur l'aptitude migratrice des divers radicaux. Il est inutile d'insister sur ce point que, même avec les quelques faits nouveaux que nous venons de signaler, cet ensemble est encore loin d'être complet et qu'il ne saurait, par conséquent, donner lieu actuellement à des conclusions définitives.

III — DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Si l'on essaie d'établir les relations entre l'aptitude migratrice des radicaux et leurs autres propriétés, on peut tout d'abord se demander s'il existe un rapport entre le poids moléculaire d'un radical et son aptitude migratrice. *A priori*, et sans aucune idée préconçue, on serait peut-être tenté de penser qu'un radical « lourd » et un radical « léger » devraient émigrer différemment. Or, les faits que nous avons exposés plus haut montrent nettement que le poids moléculaire n'intervient pas d'une manière automatique; les radicaux plus lourds émigrent souvent plus facilement que les radicaux à poids moléculaire faible (C^6H^5 émigre mieux que CH^3, H, etc.). Mais, dans d'autres cas, une augmentation considérable du poids moléculaire n'augmente pas proportionnellement l'aptitude migratrice (par exemple, C^6H^4I, qui est presque trois fois plus lourd que C^6H^5, a la même aptitude migratrice). Ce n'est donc pas le poids moléculaire qui détermine la valeur relative de l'aptitude migratrice, et nous pensons que c'est plutôt dans la constitution des radicaux qu'il faut avant tout chercher la clef de ce phénomène, et qu'il convient de laisser provisoirement de côté les autres questions qui s'y rattachent.

Si nous essayons de comparer l'aptitude migratrice à une autre propriété, à ce que nous appelons la capacité affinitaire, nous sommes également tentés de penser, *a priori*, qu'un radical à capacité affinitaire faible, c'est-à-dire qui est faiblement lié au carbone voisin, devrait s'en détacher plus facilement et émigrer avec plus de facilité qu'un radical à forte capacité affinitaire Ici encore, nous voyons que les faits observés ne confirment pas cette manière de voir Les radicaux cycliques, qui se distinguent précisément par une capacité affinitaire plus grande, émigrent mieux que les radicaux de la série acyclique à faible capacité affinitaire et mieux que l'atome d'hydrogène.

Il en est de même si l'on compare les radicaux cycliques entre eux En effet, les radicaux $CH^3.C^6H^4$ et $CH^3O.C^6H^4$ ont une capacité affinitaire plus grande que C^6H^5 et ils ont également, comme nous l'avons vu, une aptitude migratrice plus grande.

D'autre part, le chlore et le brome introduits dans le noyau en

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Le but principal de ce rapport était d'apporter une contribution à l'étude des relations entre la constitution des corps organiques et leurs propriétés chimiques ou, plus exactement, à la question des modifications que peut prendre l'allure d'une réaction lorsqu'on fait varier la constitution des corps réagissants. Il est évidemment impossible d'épuiser dans un tel rapport la *totalité* des faits de la chimie organique qui se rattachent à ce problème. Un tel travail dépasserait de beaucoup les moyens d'un travailleur isolé et serait d'ailleurs très difficile à effectuer, étant donnée la *qualité* souvent très douteuse des observations et indications qu'on trouve dans la littérature chimique. Nous avons eu, plus d'une fois, l'occasion de signaler, dans les pages précédentes, des observations mal faites, des méthodes appliquées sans examen critique suffisant et, avant tout, le manque de données systématisées par suite du petit nombre de travaux entrepris spécialement dans le but d'étudier tel ou tel genre de problème théorique ([1]).

Nous nous sommes donc adressés plus spécialement à des groupes particuliers de phénomènes, à savoir ceux qui ont des rapports immédiats avec la théorie de l'affinité variable. *Pour éviter tout malentendu, nous tenons à signaler que, quand nous parlons d'« affinité », nous n'entendons pas par ce terme l'affinité d'une réaction*, qui a son expression thermodynamique précise, mais l'*affinité de l'atome* Nous aurions pu, évidemment, parler de l'*énergie chimique* d'un atome au lieu de parler de son *affinité*

Comme nous pensons qu'il ne s'agit là plutôt d'une différence de langage que d'une différence de principe, nous n'y attribuerons pas beaucoup d'importance. Le sens du mot *affinité* dont nous nous servons étant ainsi défini, nous ne croyons pas qu'il prête à confusion ou à ambiguïté

([1]) Nous ne sommes d'ailleurs pas les seuls à faire cette constatation Dans l'introduction à son Ouvrage fondamental *Direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern*, Hollemann se plaint également, qu'après avoir compulsé plus de 1000 mémoires, il a très souvent été gêné par le manque de données précises.

En nous inspirant de la théorie de l'affinité variable, telle qu'elle résulte des idées de Claus-Werner, nous avons essayé de donner une définition des notions de *capacité affinitaire*, de *force d'attache* et d'*aptitude migratrice*, et nous avons passé en revue toutes les méthodes qui ont été proposées et pratiquement utilisées dans le but de se rendre compte de la valeur relative de ces trois propriétés.

L'examen final des résultats acquis jusqu'à présent peut être résumé sous la forme des quelques conclusions suivantes

a. Capacités affinitaires :

1° Quelle que soit la méthode employée, les *radicaux cycliques* (type benzène) possèdent toujours des capacités affinitaires, des forces d'attache et des aptitudes migratrices de beaucoup supérieures à celles des radicaux acycliques et hydrocycliques, ainsi qu'à celles des radicaux mixtes du type benzyle.

2° L'introduction de *groupes substituants* dans le noyau benzénique modifie plus ou moins fortement ces trois propriétés Elle les augmente dans certains cas et les diminue dans d'autres

3° Le groupe *méthyle* augmente légèrement la capacité affinitaire quand il est placé en ortho ou en para Son action est presque nulle en position méta.

4° Le groupe *méthoxy* augmente très fortement la capacité affinitaire quand il est placé en para; cette action est plus faible en ortho et presque nulle en méta.

5° Le *chlore* n'augmente que très légèrement la capacité affinitaire en position ortho; il la diminue en méta et en para.

6° Le *brome* diminue la capacité affinitaire dans toutes les positions; cette diminution est plus marquée en *méta*

7° L'*iode* augmente la capacité affinitaire en ortho et en para et la diminue nettement en méta.

8° Le groupe *nitré* (NO^2) produit en para une *augmentation énorme* de la capacité affinitaire (ce groupe est le plus actif de ceux étudiés jusqu'à présent); par contre, il la diminue notablement en méta.

9° Le groupe *carboxyle* (COOH) a, en position para, une action légère, mais plutôt affaiblissante que renforçante.

10° Les deux groupes *naphtyles* ont une capacité affinitaire

supérieure à celle du phényle; celle du dérivé alpha est nettement plus forte que celle du bêta.

11° L'influence de la position *méta* est, dans tous les cas, nettement défavorable.

12° Le groupe *thiényle* ($C^4 H^3 S$) possède une capacité affinitaire de beaucoup inférieure à celle du phényle.

b. Aptitudes migratrices :

13° Au point de vue de leurs aptitudes migratrices, les divers radicaux se subdivisent nettement en deux classes : d'une part, les radicaux cycliques; d'autre part, les radicaux acycliques (type méthyle et homologues) et mixtes (type benzyle).

14° Quelle que soit la méthode employée, les *radicaux cycliques* possèdent *toujours* une aptitude migratrice de beaucoup supérieure à celles des *radicaux acycliques et mixtes.*

15° Les radicaux mixtes (type benzyle) possèdent des aptitudes migratrices supérieures à celles des radicaux acycliques, mais inférieures à celle des radicaux cycliques.

16° Les *radicaux cycliques*, comparés entre eux, montrent des aptitudes migratrices qui semblent marcher de pair avec leurs capacités affinitaires : les radicaux dont la capacité affinitaire est plus élevée émigrent de préférence à ceux dont la capacité affinitaire est plus faible.

17° Les *radicaux acycliques*, comparés entre eux, montrent des aptitudes migratrices qui semblent se classer dans un ordre inverse de celui de leurs capacités affinitaires : les radicaux à capacité affinitaire plus faible émigrent plus facilement que ceux dont la capacité affinitaire est plus élevée.

Il est inutile d'insister sur le fait que toutes ces conclusions n'ont qu'un caractère provisoire. Le manque de données plus nombreuses nous empêche de tirer des conclusions définitives.

Ce qui nous importait avant tout, c'était de montrer que, malgré la variété des méthodes employées, on arrive néanmoins à des résultats qui concordent entre eux, tout au moins dans leur *ordre de grandeur.* Il serait prématuré d'exiger, à l'heure actuelle, une concordance plus parfaite, étant donné que nous nous trouvons dans un domaine tout nouveau dont l'étude ne vient

que d'être ébauchée. Le problème qu'il conviendrait de poser serait de savoir comment ces faits et ces déductions peuvent être interprétés à l'aide de la théorie électronique et, d'autre part, quelles sont les *prévisions* que permet de faire cette théorie, pour tous les cas où nos conceptions actuelles seraient impuissantes à nous donner une réponse satisfaisante.

C'est en établissant, pour chacun des problèmes envisagés, une série de *prévisions* que nous nous empresserions aussitôt de vérifier par l'expérience, que la théorie nouvelle démontrerait le mieux son *utilité* et sa *fécondité* en Chimie organique.

LUMIÈRE ET RÉACTIONS CHIMIQUES

Par M. Jean PERRIN

I.

MÉTAMORPHOSES MOLÉCULAIRES.

Il ne semble guère possible de comprendre le rôle de la lumière dans les réactions chimiques sans discuter les notions qui ont été jusqu'ici la base de la Dynamique chimique. C'est pourquoi je résumerai d'abord des énoncés ou des raisonnements cependant bien connus.

1. La molécule, édifice stationnaire. — Il est aujourd'hui bien établi que chaque espèce chimique définie est constituée par des molécules identiques d'une sorte bien déterminée, construites elles-mêmes avec des atomes d'autant de sortes que l'espèce considérée contient de corps simples.

La théorie cinétique des gaz a pu expliquer la compressibilité, la viscosité et la diffusion, en admettant que chacune de ces molécules se meut en ligne droite jusqu'à ce qu'elle rebondisse contre l'une des autres, sans perdre ni gagner d'énergie interne, les deux molécules qui se heurtent gardant, sous forme de translation ou de rotation, la même énergie cinétique totale. Et d'autres propriétés des gaz, comme les lignes nettes et fixes présentes dans les spectres d'absorption, concourent à suggérer qu'entre deux chocs une molécule se retrouve invariablement la même, et telle enfin qu'elle serait dans le vide au zéro absolu.

La notion de discontinuité dans l'énergie interne, qui joue un si grand rôle dans la Physique moderne, est déjà implicitement contenue dans cette idée de la permanence des propriétés de la molécule, édifice stationnaire qui n'évolue pas. Et toute structure

interne imaginée pour ces molécules devra satisfaire à cette condition de permanence. Par exemple, si l'on y suppose des électrons en mouvement, la circulation de ces électrons ne devra pas rayonner d'énergie.

Cette invariance rigoureuse est notre postulat fondamental : étant considérée une molécule isolée, nous regarderons comme aussi complètement impossible de changer de façon continue son énergie interne que nous regardons déjà comme impossible de changer de façon continue (par fractions d'atome) la masse qui la constitue.

Il s'agit ici de molécules dans l'état gazeux dilué, où elles restent réellement isolées entre les chocs. Dans l'état condensé fluide, les molécules sont toujours en état de choc, avec énergie mutuelle non attribuable individuellement à telle ou telle molécule. Pourtant, ces molécules restent du moins délimitées quant à la masse qui les forme et peuvent donc être suivies individuellement. Sans doute elles se déforment alors continuellement (peut-être par des effets Zeeman ou Stark qui à chaque instant imposent un état quasi stationnaire), mais chacune d'elles reprendrait dans le vide toujours le même état d'énergie interne fixée.

Si les molécules (ainsi supposées isolées) ne peuvent se modifier de façon continue, elles peuvent disparaître, ou apparaître. Il faut bien que cela se produise quand il y a *réaction chimique*, c'est-à-dire quand des espèces chimiques prennent naissance aux dépens d'autres espèces.

2. Équilibre chimique. — Des molécules d'acide iodhydrique se forment, par exemple, quand on mélange à chaud de l'hydrogène et de la vapeur d'iode; et inversement des molécules d'iode et d'hydrogène se forment dans l'acide iodhydrique à la même température. En sorte que pour une même composition brute dans un volume donné, et à une température fixée, le mélange des trois gaz atteint toujours finalement le même état d'équilibre chimique.

De façon générale, admettons que le mélange des corps A (ayant pour molécules-gramme $A_1, A_2, \ldots$) fasse apparaître des corps A' (de molécules-gramme $A'_1, A'_2, \ldots$) et inversement que les corps A apparaissent quand on mélange les A'. Ceci à raison de

$$(n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots)$$

des corps A (unité moléculaire-gramme de l'ensemble A) pour $(n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \ldots)$ des corps A', les coefficients n étant entiers et liés par la condition qu'il ne se perd pas d'atomes. L'équilibre sera représenté par l'équation

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \ldots$$

ou, plus brièvement, par

$$A \rightleftarrows A'.$$

Soient c_1 la concentration du corps A_1 dans le mélange homogène, c_2 celle de A_2, et ainsi de suite. Admettons avec Van't Hoff que chaque constituant peut exister isolément, à la concentration qu'il a dans un mélange AA' en équilibre, et qu'à cette concentration il vérifie les lois des gaz (nous verrons que des restrictions imprévues peuvent s'imposer).

On peut alors, au travers d'une cloison semi-perméable, et par une opération réversible isotherme, introduire dans un mélange AA' ou en faire sortir chacun de ses constituants. On pourra donc, sans changer l'état du mélange, y faire pénétrer l'unité moléculaire gramme des corps A (pris séparés dans des récipients distincts à des concentrations c_0 fixées arbitrairement) en même temps qu'on en fera sortir l'unité moléculaire des corps A' (obtenus séparés dans des récipients distincts). Le travail extérieur correspondant se calcule aisément, si les substances A et A' sont assez diluées pour vérifier les lois des gaz. En écrivant que ce travail, égal à l'energie utilisable perdue de A en A', ne peut dépendre du mélange particulier sur lequel on a opéré, on trouve l'équation classique :

$$K c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots = c_1'^{n'_1} c_2'^{n'_2} \ldots,$$

K étant la constante de l'équilibre isotherme. Et du même coup on trouve (tenant compte avec Gibbs et Van't Hoff de la relation générale qui lie l'énergie utilisable avec la température et l'énergie interne) :

$$\frac{d\,ln\,K}{dT} = \frac{U_{AA'}}{RT^2},$$

R étant la constante des gaz, et $U_{AA'}$ l'accroissement d'énergie interne de la matière prise dans l'état A et laissée dans l'état A'.

Puisque les lois des gaz s'étendent aux solutions diluées

(Van't Hoff), la démonstration précédente vaut pour les solutions comme pour les gaz, mais la constante d'équilibre dépend du solvant. Pour le comprendre, imaginons un équilibre entre les A et les A′, d'une part en milieu gazeux (concentrations c), d'autre part en milieu liquide (concentrations C), liquide et gaz étant au contact. Pour chaque constituant, C est égal au produit de c par un coefficient r de répartition (ou de solubilité). Remplaçant alors chaque c par $\frac{C}{r}$ dans l'équation relative au gaz, on voit que la constante d'équilibre en solution est égale à celle du gaz multipliée par la fonction $\frac{r_1'^{n_1'} r_2'^{n_2'} \dots}{r_1^{n_1} r_2^{n_2} \dots}$ des solubilités.

On vient, du moins pour les matières diluées (état gazeux ou dissous), d'obtenir les lois classiques de l'équilibre isotherme, sans avoir à faire aucune analyse du mécanisme invisible de la réaction. Il n'en va pas de même pour les lois de la transformation.

3. Vitesse de réaction. Loi d'action de masse — Tâchons d'imaginer ce qui se passe à l'échelle moléculaire pendant une réaction, par exemple pendant la formation d'acide iodhydrique aux dépens d'iode et d'hydrogène Au degré de précision des analyses, ces trois substances sont seules présentes, et nous ne saisissons aucune indication qu'une portion notable de matière soit dans un autre état. Nous supposerons donc que, parfois, lorsqu'une molécule I^2 et une molécule H^2 se rencontrent, ce sont deux molécules HI qui se séparent. Plus généralement, là où l'unité moléculaire de A s'est trouvée rassemblée par hasard, une *métamorphose brusque* se produit parfois, et c'est l'unité moléculaire A′ qui se sépare, selon le symbole

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots \to n_1' A_1' + n_2' A_2' + \dots$$

Soit dx' le nombre d'unités moléculaires A′ apparues de cette manière par unité de volume pendant le temps dt (nombre égal au quotient, par le nombre N d'Avogadro, du nombre des rencontres efficaces); la vitesse vraie de formation de l'ensemble de corps A′ ou *natalité* de cet ensemble est par définition $\frac{dx'}{dt}$ Si dx est le nombre d'unités moléculaires A apparues dans le même temps et le

même volume par le processus inverse, la vitesse vraie de la réaction inverse est $\frac{dx}{dt}$. L'équilibre chimique est atteint quand ces vitesses inverses, peut-être séparément grandes, sont égales.

Chaque vitesse vraie dépend des concentrations et de façon très simple : le nombre des rencontres efficaces entre corps A est proportionnel au nombre des rencontres qui rassemblent l'unité moléculaire A; celui-ci est proportionnel à c_1 si une seule molécule de A_1 doit figurer dans la rencontre qui rassemble cette unité moléculaire; proportionnel à c_1^2 si deux molécules A_1 doivent figurer dans la rencontre, bref à $c_1^{n_1}$; il est de même proportionnel à $c_2^{n_2}$, et ainsi de suite, de sorte que par unité de volume la vitesse A $\succ$A', ou natalité $N_{A'}$ de l'ensemble A' sera

$$N_{A'} = \frac{dx'}{dt} = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots,$$

k étant « la constante de vitesse », ou *coefficient de natalité*, qui dépendra de toutes les conditions capables d'agir sur l'efficacité des rencontres (température, solvant, etc.). La loi qui exprime cette équation est dite *loi d'action de masse* [1], qu'on nommerait plus correctement *loi d'action des concentrations.*

On aura de même, pour la réaction inverse,

$$N_A = \frac{dx}{dt} = k' c'^{n'_1}_1 c'^{n'_2}_2 \ldots,$$

k' étant constante dans les mêmes conditions que k. Pour des vitesses égales des deux réactions inverses, on retrouve la loi de l'équilibre isotherme, et l'on voit que la constante d'équilibre est le quotient des constantes de vitesse des deux réactions inverses. Mais nous avons vu que la constante d'équilibre dépend beaucoup du solvant. Il est donc certain (et au reste on vérifie directement) que la constante de vitesse d'une réaction dépend beaucoup du milieu où se poursuit cette réaction.

Le raisonnement bien connu qu'on vient de résumer a pour défaut de ne pas s'appliquer directement aux réactions mono-

---

[1] Découverte grâce aux efforts successifs de nombreux chercheurs, notamment Berthollet (1801), Berthelot et Péan de Saint-Gilles (1862), Guldberg et Waage (1864), Van't Hoff (1877)

moléculaires (comme sont les dissociations) et surtout de suggérer que des *chocs* sont nécessaires à la transformation. Aussi je crois préférable de prendre pour point de départ le postulat suivant qu'il paraît difficile de rejeter :

La probabilité d'une transformation AA' *est à chaque instant proportionnelle à la concentration réelle des groupements* A.

Ou, de façon explicitée :

Quand deux ensembles d'espèces chimiques se forment chacun aux dépens de l'autre, la natalité par unité de volume est pour chacun d'eux proportionnelle à la concentration des groupements où se trouve rassemblée l'unité moléculaire de l'autre; ce qu'on peut écrire schématiquement :

$$N_{A'} = jc_A$$

Cette proposition entraîne dans tous les cas la loi d'action de masse, de façon évidente quand A se réduit à une molécule, et aussi quand des rencontres sont nécessaires, car la concentration c_A en groupements A est alors égale au produit du nombre des rencontres pendant l'unité de temps (lequel dépend des concentrations comme on vient de dire) par la valeur moyenne de la durée d'une rencontre.

Une rencontre qui rassemble beaucoup de molécules doit être excessivement rare En accord avec cette remarque, on sait que le nombre n total des molécules qui constituent l'unité moléculaire transformable, nombre qui définit l'*ordre* de la réaction, est en général petit (souvent plus petit que celui qu'on imaginerait en faisant intervenir les seuls constituants apparents). En sorte que la réaction observée se fait souvent par étapes, en passant par des constituants intermédiaires qui nous échappent parce que leurs concentrations restent infimes [1] (tel l'hydrogène monoatomique dans la dissociation de AsH^3 en arsenic et hydrogène H^2).

4. Molécules actives; loi d'Arrhénius. — Les constantes de vitesse sont définies à température fixée. Mais on sait depuis bien

[1] *Voir* JOB, *Conseil de Chimie Solvay* (1921).

longtemps que les vitesses de réaction sont très sensibles aux variations de température. Au voisinage de la température ordinaire, pour la plupart des réactions « maniables », c'est-à-dire de vitesse commodément mesurable, une élévation de quelques degrés suffit à rendre la vitesse double ou triple (une élévation de 30° multiplie par 50 la vitesse d'interversion du sucre en solution aqueuse).

La forme précise de la loi d'influence de la température sur la vitesse de réaction a été trouvée par Arrhénius (1889), grâce aux considérations suivantes :

D'abord une réaction est en général assez lente pour qu'on soit forcé d'admettre que seulement une partie infime des groupements A présents à chaque instant subissent la transformation AA'. De plus, comme nous venons de le rappeler, un échauffement de quelques degrés suffit très souvent pour doubler cette vitesse de réaction (ou, si l'on préfère, pour doubler la probabilité de transformation), alors que cet échauffement ne change que de façon insignifiante l'état moyen d'agitation moléculaire.

Afin d'expliquer ce double caractère, Arrhénius a supposé que pour une substance réagissante, il n'existe à chaque instant qu'un nombre infime de molécules capables de réagir, ou *molécules actives*, dont l'énergie interne est plus grande que celle des molécules ordinaires qui forment la presque totalité de la substance.

Deux édifices, stationnaires tous deux, seraient donc possibles pour la matière d'une molécule, avec une différence fixée dans l'énergie interne [1].

Si les corps A' se forment à partir des molécules actives, la probabilité de transformation AA' est proportionnelle non pas, comme je disais, à la concentration réelle des groupements A, mais à la concentration réelle des groupements a de molécules actives.

De façon plus précise, à chaque instant certaines molécules A_1 se métamorphosent, avec absorption d'énergie, en molécules actives a_1, et réciproquement certaines des molécules actives régénèrent les molécules ordinaires, en sorte qu'il existe un véritable équilibre chimique

$$A_1 \rightleftarrows a_1$$

[1] C'est déjà l'hypothèse des *quanta d'énergie*.

entre l'espèce chimique ordinaire A_1 et l'espèce active a_1. Soit γ_1 la concentration de cette dernière (concentration infime par rapport à celle c_1 des molécules ordinaires). La loi de l'équilibre isotherme impose

$$g_1 c_1 = \gamma_1.$$

Il en sera de même pour chaque espèce du système A. Mais, si ces espèces sont présentes ensemble, la réaction va se produire. Nous admettrons que cette réaction ne fait disparaître à chaque instant qu'une part infime des molécules critiques a présentes, en sorte que chaque concentration γ soit sensiblement ce qu'elle serait à ce moment s'il n'y avait pas de réaction.

Ceci dit, puisque nous supposons que la réaction qui donne A′ a lieu entre les formes actives a, nous devons reprendre sur ces formes actives et sur leurs concentrations γ le raisonnement qui nous a donné la loi d'action de masse : la vitesse de réaction devra être proportionnelle à la concentration c_a des groupements où se trouve rassemblée l'unité moléculaire

$$(n_1 a_1 + n_2 a_2 + \ldots),$$

et nous aurons :

$$\frac{dx'}{dt} = i\gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\ldots = i g_1^{n_1} g_2^{n_2}\ldots c_1^{n_1} c_2^{n_2}\ldots,$$

équation où le coefficient i exprime la probabilité pour que, là où s'est rassemblée l'unité moléculaire a, ce soient les a' qui se séparent (donnant ensuite presque aussitôt les molécules A′ ordinaires).

On voit que nous retrouvons la loi d'action de masse, avec son équation classique

$$\frac{dx'}{dt} = k c_1^{n_1} c_2^{n_2}\ldots,$$

la constante k ayant pour signification d'être égale au produit

$$(i g_1^{n_1} g_2^{n_2}\ldots).$$

5. **Loi d'Arrhénius. Influence de la température.** — Pour chaque constante g d'équilibre entre une forme ordinaire et une

forme active, la loi de Gibbs et Van't Hoff impose la relation

$$\frac{d \ln g_1}{dT} = \frac{U_{A_1 a_1}}{RT^2} = \frac{W_1}{RT^2},$$

en désignant par $U_{A_1 a_1}$ ou par W_1 l'accroissement d'énergie interne d'une molécule-gramme prise dans l'état ordinaire A_1 et laissée dans l'état actif a_1. Cet accroissement d'énergie ne dépend pas de la température, car l'énergie d'agitation moléculaire est la même pour les molécules-gramme A_1 et a_1, tant pour la translation (même nombre de molécules) que pour la rotation (même nombre d'atomes par molécule), et d'autre part, l'énergie interne d'une molécule définie, stationnaire (qu'elle soit ordinaire ou active), est indépendante de la température. Nous pouvons donc intégrer l'équation précédente en écrivant

$$g_1 = b_1 e^{-\frac{W_1}{RT}},$$

b_1 étant une constante indépendante de la température et qui a pour signification d'être la valeur, peut-être égale à l'unité, qu'atteint le rapport des concentrations des molécules actives et ordinaires quand, la température devenant très grande, le rapport $\frac{W_1}{RT}$ devient très petit [1].

Remplaçant, dans l'équation qui donne la vitesse :

$$\frac{dx'}{dt} = i g_1^{n_1} g_2^{n_2} \ldots c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots$$

chaque coefficient g par une expression de cette sorte, nous trouvons pour le coefficient k de vitesse :

$$k = i b_1^{n_1} b_2^{n_2} \ldots e^{-\frac{n_1 W_1}{RT}} e^{-\frac{n_2 W_2}{RT}} \ldots$$

ou, en définitive,

$$k = J e^{-\frac{W}{RT}},$$

[1] Quand γ_1 devient ainsi sensiblement égal à $b_1 c_1$, on voit que la différence W_1 d'énergie interne n'influe plus sur la répartition des états actifs et ordinaires, qui se fait comme si cette différence était nulle. Or, pour une différence en effet nulle, c'est-à-dire pour des énergies internes égales, on semble d'accord pour admettre que les probabilités de deux états possibles sont égales. Cela conduirait à penser que toute constante b est égale à l'unité.

W désignant l'*énergie d'activation* (c'est-à-dire l'accroissement d'énergie interne de l'unité moléculaire-gramme prise dans l'état A et laissée dans l'état a) et J un coefficient constant à température fixée, égal au produit de i par un facteur constant (peut-être égal à l'unité).

Admettant implicitement que la température n'agit pratiquement pas sur i, donc sur J, on sera conduit à penser avec Arrhénius que l'équation précédente donne la loi d'influence de la température sur la vitesse de réaction. Et, de fait, des mesures aussitôt effectuées sur de nombreuses réactions ont montré que le coefficient k de vitesse varie avec la température comme une exponentielle $e^{-\frac{D}{T}}$, où D désigne une constante fixée avec la réaction choisie ([1]).

Telle est la loi d'Arrhénius, qui marque un progrès immense dans l'histoire de la Chimie physique. On a peine à comprendre que, dans la plupart des traités, on la présente comme une règle empirique : elle a, au contraire, été trouvée de façon purement rationnelle ([2]), et nous nous rendrons sans cesse mieux compte que l'hypothèse des molécules actives correspond à une vision pénétrante de la *réalité moléculaire*

Le raisonnement d'Arrhénius se fondait sur la loi de Gibbs et Van't Hoff, qui est purement thermodynamique. René Marcelin a montré (1914) qu'on peut être conduit à la loi d'influence de la température sur les vitesses de réaction uniquement par des considérations statistiques. La Mécanique statistique moléculaire conduit en effet à penser, quand un équilibre existe entre deux états A_1 et a_1 possibles pour une même substance, que l'on a précisément entre leurs concentrations c_1 et γ_1 la relation

$$\gamma_1 = b_1 e^{-\frac{U_{A_1 a_1}}{RT}} c_1$$

qui, appliquée pour chacun des corps A, entraîne, comme nous avons vu, la loi d'Arrhénius ([3]).

([1]) Une vérification rigoureuse ne peut être espérée que dans l'état gazeux dilué

([2]) L'exposé qui précède ne diffère pas essentiellement de celui d'Arrhénius (*Z. f. Phys. Chem.*, t. IV, 1889, p. 225)

([3]) Ceci ne va pas sans difficultés, au reste fort instructives. Pour obtenir la

Il y a eu un point faible dans notre raisonnement thermodynamique : nous avons implicitement admis que le coefficient J est pratiquement insensible aux variations de température.

C'est ce que nous tâcherons de justifier par la suite (n° 26).

Un énoncé de la loi d'Arrhénius, en langage ordinaire, peut être désiré. J'ai proposé la forme suivante, qui s'établit immédiatement d'après l'équation démontrée :

Une réaction se trouve ralentie dans le même rapport, chaque fois que l'inverse de la température s'accroît d'une même quantité.

Cet énoncé exprime bien l'engourdissement de l'activité chimique par le froid.

6. **Molécules critiques.** — On se demandera pourquoi l'état a_1 appelé actif par Arrhénius se prêterait seul aux réactions chimiques. C'est que les possibilités d'action sont beaucoup plus vastes pour une molécule dont l'énergie interne est beaucoup plus grande. Je pense pourtant que certains corps agissent par leurs molécules ordinaires, et j'en donnerai des exemples. Mais il suffirait d'après nos équations, pour que l'influence de la température s'exprimât par la loi d'Arrhénius, qu'une forme activée fût nécessaire pour un seul des corps A. Si, au contraire, tous ces corps A agissaient par leurs molécules ordinaires, k serait indépendant de la température, et de même k' si tous les corps A' réagissaient entre eux par leurs molécules ordinaires. En ce cas, d'après l'équation de Gibbs-Van't Hoff, $U_{AA'}$ serait exactement nul, et probablement toute cause de réaction aurait disparu; nous pouvons donc admettre que l'un au moins des corps A ou A' doit intervenir par une forme activée

formule de répartition, Marcelin a dû admettre, contrairement à notre postulat fondamental (n° 1), que l'énergie interne d'une molecule peut varier de façon continue (la réaction se produisant quand cette énergie dépasse une valeur critique) Apres quoi nous appliquons, le résultat à des états discontinus. C'est là un procédé analogue à celui qu'avait suivi Planck pour établir la loi du rayonnement. Et c'est un exemple remarquable de ce *principe de correspondance* degagé par Bohr d'un grand nombre de cas semblables où la Mécanique du discontinu retrouve (sans raisonnement encore possible pour nous) les résultats prevus par la Mécanique du continu.

On peut au reste concevoir qu'un corps intervienne dans telle réaction par sa molécule ordinaire et dans telle autre par sa molécule active (j'en donnerai des exemples).

Dire qu'en certaines réactions, certaines molécules ordinaires réagissent directement, c'est, au sens propre du mot, dire qu'elles sont actives dans ces réactions. En sorte qu'il convient de substituer un autre qualificatif à celui qu'avait choisi Arrhénius pour désigner les molécules d'énergie interne supérieure qui peuvent être obtenues par métamorphose des molécules ordinaires d'une espèce chimique.

Nous les appellerons *molécules activées* ou mieux *molécules critiques*. Elles peuvent être en effet regardées comme dans un état critique en ce sens que, sans apport d'énergie extérieure, elles régénèrent les molécules ordinaires après un temps plus ou moins long. Sera également dite critique toute molécule qui, sans apport d'énergie extérieure, peut se dissocier en plusieurs molécules.

On peut concevoir qu'une molécule critique puisse, en absorbant de l'énergie, se métamorphoser en une molécule critique d'énergie interne encore plus élevée, et ainsi de suite, selon une série d'états critiques successifs. La formule d'Arrhénius s'étendant à chaque equilibre partiel, on conçoit que la concentration relative à un de ces états critiques sera en général très petite par rapport à un état moins fortement activé pris dans la même série.

Il arrivera enfin, notamment si la molécule contient plusieurs groupements fonctionnels séparément activables, que plusieurs séries d'états critiques seront possibles, distinctes en ceci qu'il n'y aura jamais de métamorphose directe d'un état de l'une des séries en un état d'une autre série.

7. Les concentrations sont proportionnelles aux vies moyennes. — Considérons un équilibre statistique entre molécules ordinaires et molécules activées. Choisissons arbitrairement une de ces molécules et suivons au cours du temps la matière qui la constitue. Nous figurerons l'histoire des métamorphoses discontinues qu'elle subit en portant le temps horizontalement en abscisse, et l'énergie interne en ordonnées. Nous tracerons ainsi une ligne brisée faite de segments horizontaux et verticaux, chaque segment

vertical figurant la métamorphose pratiquement instantanée d'état ordinaire en critique (par une absorption d'énergie que nous aurons à expliquer) ou de critique en ordinaire (avec perte d'une énergie que nous aurons à retrouver) ou enfin et très rarement de critique en critique, et chaque segment horizontal figurant le temps passé dans un état stationnaire (temps relativement très long pour l'état ordinaire et très court pour un état critique).

Supposons, par exemple, deux états critiques I et II ne pouvant se métamorphoser l'un en l'autre (séries distinctes). La valeur moyenne Θ_I de la durée qui sépare deux métamorphoses consécutives d'état ordinaire en état critique I définira la vie moyenne de l'état ordinaire relativement à cet état critique; Θ_{II} se définira de même, et de même la vie moyenne θ dans un état critique, comme on le voit sur le schéma.

Fig. 1.

Si c est la concentration en molécules ordinaires, et γ la concentration en molécules d'une sorte critique dont θ est la vie moyenne, et vis-à-vis de laquelle la vie moyenne de l'état ordinaire est Θ, on aura

$$\frac{c}{\Theta} = \frac{\gamma}{\theta},$$

la concentration en molécules critiques étant inappréciable dans la mesure où la vie moyenne dans l'état critique est brève par rapport à la vie moyenne dans l'état ordinaire.

D'autre part, nous pouvons dire que la vitesse de la réaction $A \rightarrow a$, à chaque instant proportionnelle à la concentration c du corps transformable A, est de la forme mc, le coefficient m mesurant la probabilité (par unité de temps) de la métamorphose d'état ordinaire en état critique. De même, la vitesse de la régénération sera $\mu\gamma$, égale à mc puisqu'il y a équilibre :

$$mc = \mu\gamma,$$

les coefficients de métamorphose m et μ étant donc entre eux comme les inverses des vies moyennes.

Enfin la constante g d'équilibre entre état ordinaire et critique (n° 4) s'explicite indifféremment comme égale à $\frac{\theta}{\theta}$ ou à $\frac{m}{\mu}$ ou à $m\theta$. Notamment, on pourra écrire

$$\gamma = mc\theta,$$

ce qui exprime, pour les molécules critiques, ce fait qu'une population est égale au produit de la natalité par la vie moyenne.

Tâchons maintenant de comprendre quelles causes déterminent le passage d'un état stationnaire à un autre, c'est-à-dire en définitive les réactions chimiques.

II.

ABSORPTION OU EMISSION DE QUANTA.

8. Intervention probable de la lumière. — D'abord, quand une molécule se transforme en absorbant de l'énergie, d'où peut venir cette énergie?

L'idée qui se présente la première est qu'il s'agit d'une transformation d'énergie cinétique au moment d'un choc Et il semble bien que pendant longtemps on ait pensé seulement à l'énergie des chocs moléculaires pour expliquer la dissociation et de façon générale les réactions.

Pourtant si l'on admet la loi d'action de masse, cette conception du rôle des chocs rencontre de graves difficultés. Pensons par exemple à la dissociation de I^2 en $2\,I$. Et pour commencer plaçons-nous dans l'état d'esprit où l'on ne songerait pas à l'existence de molécules critiques intermédiaires. Admettre que la vitesse de dissociation, dans un volume donné, est proportionnelle à la concentration de I^2, est la même chose qu'admettre, pour une masse donnée, une vitesse de dissociation indépendante de la concentration. Car si une masse donnée de I^2, prenant une concentration trois fois moindre, il s'en transforme trois fois moins par unité de volume, il s'en transforme autant pour toute la masse qui occupe alors un volume trois fois plus grand. En d'autres termes, pour une molécule donnée, la probabilité de dissociation en un temps donné, ou la durée moyenne ϖ d'existence avant dissociation, ne dépendent pas de la dilution. Si la substance dissociable était

diluée dans un solvant, cela n'étonnerait pas, car le nombre des chocs subi par une molécule donnée reste alors sensiblement invariable. Mais, en *milieu gazeux*, dont cette substance forme une part importante, la molécule subit évidemment d'autant plus de chocs que la concentration est plus élevée, et nous voyons que la loi d'action de masse impose pourtant à la molécule dissociable une durée constante

Si nous extrapolons au cas limite d'une raréfaction infinie, nous devrons dire que, dans une enceinte vide à température fixée, une molécule isolée se dissocie sans heurter d'autres molécules, après une « vie moyenne » égale à celle qu'elle aurait eue si elle avait subi pendant le même temps des millions de chocs.

Le seul agent connu qui, dans une enceinte vide à température fixée, puisse ainsi fournir à une molécule isolée l'énergie qui la brise, est le rayonnement isotherme qui emplit l'enceinte et où baigne cette molécule. Plus brièvement, c'est la *Lumière*, au sens général du mot, qui brise la molécule.

J'ai été ainsi conduit logiquement [1], de façon pour moi tout à fait inattendue, à chercher dans une action de la lumière sur la matière « *un mécanisme essentiel de toute réaction chimique* » [2]. Ceci en conséquence de la loi d'action de masse.

---

[1] *Les Atomes*, n° 96 (1re édition, 1913).

[2] Je croyais alors entièrement nouvelle cette idée que toute réaction peut être regardée comme photochimique. Dès 1912, j'avais eu l'occasion de la discuter avec M. Einstein qui ne lui était pas favorable (en raison surtout, je crois, de la faible densité de la lumière aux températures ordinaires, objection sur laquelle je reviendrai) et qui reprochait notamment à mon raisonnement d'admettre la loi d'action de masse pour des cas (réactions monomoléculaires en milieu homogène gazeux) où en fait elle n'avait pas été vérifiée. MM. Langevin, Lindemann, A. Job m'ont aussi fait des objections ou posé des questions dans le détail desquelles je ne puis entrer, mais qui m'ont été utiles en me forçant à modifier ou à préciser mes idées, et dont je tiens à les remercier également.

J'ai su, beaucoup plus tard, que Trautz avait remarqué depuis 1906 qu'on rendrait compte de la grande influence de la température sur les vitesses de réaction si l'on admettait que ces réactions sont déterminées par la lumière infrarouge. D'autre part, peu après moi, et indépendamment, J Duclaux, supposant que les réactions chimiques se produisent par absorption de quanta, a été ainsi conduit à admettre également que c'est la lumière qui détermine les réactions (*Comptes rendus*, 1914). La guerre survint à ce moment, interrompant ou isolant les recherches.

En 1917, ignorant les publications précédentes, W. C. Mc C. Lewis [*Studies in catalysis* (*Trans Chem. Soc*)] fut aussi amené, par ses réflexions sur la

9. Discussion plus rigoureuse. — Le raisonnement précédent prouve que la loi d'action de masse, en milieu gazeux, est incompatible avec l'hypothèse d'une dissociation *directe* uniquement provoquée par les chocs, mais il serait sans grand intérêt si, pour pouvoir expliquer les réactions par des chocs, on n'avait qu'à tenir compte de ces états critiques intermédiaires dont nous avons dû admettre l'existence. Cela n'est pas, comme nous pouvons voir par une discussion plus attentive.

La remarque importante est toujours qu'il revient au même d'admettre la loi d'action de masse ou d'admettre que pour chaque molécule la probabilité de métamorphose ne dépend pas de la concentration, en sorte que la durée totale moyenne $\mathfrak{T}$ pendant laquelle une molécule existe (tant dans l'état ordinaire que dans l'état critique) avant de se dissocier ne dépend pas de la concentration.

Soient toujours Θ la vie moyenne dans l'état ordinaire et θ la vie moyenne dans l'état critique. Pendant la durée $\mathfrak{T}$, il se produit peut-être un très grand nombre, soit n en moyenne, de passages

---

catalyse, à voir dans la radiation l'origine des réactions chimiques, et il démontra que cette hypothèse imposait quantitativement la loi d'Arrhénius Ce que Trautz retrouva indépendamment (*Z fur Anorg Chem.*, 1918) A mon tour, ignorant de ces publications, j'ai développé peu apres (*Matière et Lumière*. *Essai de synthèse de la Mécanique chimique; Annales de Physique*, 1919) une théorie générale qui étendait la théorie radiochimique à de nombreux phénomènes non encore étudiés à ce point de vue (phosphorescence, changements d'etats, radioactivité)

Enfin les hypothèses de Planck (1904), Bohr (1913), Einstein (1917), sur les oscillateurs atomiques ou sur les trajectoires électroniques stationnaires, auraient pu conduire aux mêmes conceptions chimiques, bien que ni leurs auteurs, ni d'autres physiciens ou chimistes, n'y aient alors songé C'est ce qu'a compris en 1922 le physico-chimiste américain Lewis, qui paraît d'autre part avoir ignoré plusieurs des travaux qu'on vient de citer

On sait combien il est fréquent dans l'histoire de la Science, que dans le même temps (ici encore plus long à cause des cloisons produites par la guerre) une idée surgisse de façon indépendante en de nombreux esprits. Comme l'a dit Arrhénius, précisément à l'occasion de la Radiochimie, si ce n'est pas la preuve que cette idée soit exacte, c'est une présomption pour qu'il soit utile et fécond de la discuter.

On trouvera en effet des discussions déjà approfondies dans *Transactions of the Faraday Society*, mai 1922, et *Premier Conseil de Chimie Solvay* (Gauthier-Villars), discussions auxquelles ont pris part W C Mc C. Lewis, Lowry, Langmuir, Lindemann, A Job, Berthoud, Moureu, Urbain, Svante Arrhénius et moi-même.

dans l'état critique, avec autant de régénérations. Le temps total moyen τ passé dans l'état critique avant dissociation est donc $n\theta$. Le schéma ci-dessous (énergie en ordonnée, temps en abscisse)

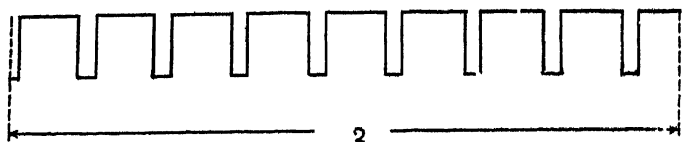



Fig. 2.

peut être utile, malgré des simplifications évidentes (notamment n y est beaucoup trop petit, et θ beaucoup trop long par rapport à Θ).

Discutons maintenant l'influence possible des chocs.

Pour que la loi d'action de masse soit vérifiée dans l'équilibre entre molécules critiques et ordinaires, il faut (n° 4) que le rapport g de leurs concentrations γ et c ne dépende pas de c; en d'autres termes (n° 7) le rapport $\frac{\theta}{\Theta}$ doit être indépendant de c. Or, en milieu gazeux, et si l'espèce transformable constitue pour une part importante ce milieu gazeux, le nombre des chocs varie beaucoup avec la concentration c de cette espèce transformable. Cette variation dans le nombre des chocs doit donc faire varier dans le même rapport θ et Θ, si les chocs influent, en sorte que pour toute durée notable, la fraction de temps passé dans l'état critique reste invariable.

Si par exemple l'augmentation de la concentration, par augmentation du nombre des chocs, rend trois fois plus fréquents les passages dans l'état critique, nous devons admettre, bien que la transformation inverse n'exige pas d'énergie, qu'elle est déclanchée par des chocs convenables, de manière à devenir aussi trois fois plus fréquente : la molécule s'élève trois fois plus souvent dans l'état critique, mais à chaque passage y demeure trois fois moins longtemps [1].

Mais la réaction chimique proprement dite, par dissociation ou isomérisation, se produit seulement quand la molécule critique

[1] Je crois tenir compte ici d'une objection qui m'avait été faite par Langevin et par Lindemann

disparaît, sans régénérer la molécule ordinaire. Et il faut observer que, si les probabilités de passage entre états ordinaire et critique augmentent avec la fréquence des chocs, la probabilité de dissociation dans l'état critique doit être aussi augmentée avec cette fréquence. Même si cette dissociation se fait avec dégagement d'énergie, comme la régénération d'une molécule ordinaire, on ne comprendrait pas en effet que cette régénération fût sensible aux chocs et que la dissociation leur fût insensible. La durée totale τ passée dans l'état critique avant dissociation serait donc diminuée, la durée totale $\mathfrak{T}$ avant dissociation le serait aussi (et dans le même rapport, comme nous venons de voir), alors que la loi d'action de masse exige la fixité de cette durée $\mathfrak{T}$. Et nous devons dire que :

Si la loi d'action de masse est exacte pour une réaction monomoléculaire subie par une espèce chimique constituant pour une part importante un milieu gazeux, c'est nécessairement la Lumière qui détermine cette réaction.

10. Équivalence entre lumière et chocs — On se demandera si ce n'est pas bâtir sur une base fragile que d'édifier une théorie radiochimique des réactions sur l'exactitude, après tout contestable encore [1], de la loi d'action de masse en milieu gazeux dilué. Mais, et bien que les raisonnements précédents aient conduit les premiers de façon logique à supposer que toute réaction peut être déterminée par la lumière, je voudrais observer qu'on atteint heureusement le même résultat de façon plus simple et convaincante en partant des observations si familières qui nous montrent que rayonnement et conductibilité peuvent produire les mêmes effets : on peut se chauffer les mains en les plongeant dans l'eau chaude, mais aussi en les exposant devant un feu ardent

J'imagine que cette *possibilité d'équivalence entre chocs et radiations* est extrêmement générale. Nous savons, par exemple, comment des rayons cathodiques et des rayons X peuvent avoir des effets équivalents (Einstein). Et sans doute on peut admettre comme un principe la proposition suivante

(1) M. Einstein m'objectait oralement, dès 1912, que peut-être il n'y a pas de réaction monomoléculaire vérifiant la loi d'action de masse Lowry (*Trans of the Faraday Soc*, t XVII, 1922, p. 596) est allé jusqu'à soutenir qu'il n'existait pas de réactions réellement monomoléculaires.

Si une certaine sorte de métamorphose moléculaire est obtenue par action d'une certaine lumière, elle est également obtenue par action de certains chocs; réciproquement si une métamorphose est produite par chocs (grâce par exemple à l'agitation moléculaire), elle se produit également sans chocs par simple exposition à une certaine lumière.

J'imagine donc que tantôt ce sera la radiation et tantôt un choc moléculaire qui élèvera une molécule ordinaire dans l'état critique. Et de même si la régénération (ou la dissociation) peut être déclanchée par une cause extérieure à la molécule, ce sera tantôt par une rencontre convenable et tantôt par la radiation.

Disons tout de suite qu'une condition s'impose pour qu'un choc puisse faire passer une molécule dans l'état critique; il faut évidemment pour cela que par rapport à leur centre de gravité commun les molécules qui se heurtent aient une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'activation. Il est évident au reste que si cet apport d'énergie est fourni aux dépens de l'énergie cinétique les molécules s'écarteront après le choc avec des vitesses affaiblies : *le choc ne sera pas élastique.*

Nous allons atteindre des résultats importants en discutant le cas limite où la concentration du milieu gazeux tend vers zéro, tandis que le rayonnement isotherme où baigne la molécule reste invariable. Les chocs moléculaires n'interviendront alors pratiquement plus sur les métamorphoses moléculaires qui seront seulement provoquées par la radiation.

11. Le rayonnement isotherme. — Pour comprendre comment peut agir la radiation qui emplit à température constante une enceinte vide de matière, nous devons nous rappeler ce qu'est cette radiation, dont l'état moyen entièrement fixé par la seule température reste statistiquement le même en tous les points et à tous les instants.

Sa densité Δ_0 (énergie par unité de volume) est donc fixée par la température. Et de même est fixée l'énergie E_0, égale à $\frac{V\Delta_0}{4}$, qui traverse pendant l'unité de temps dans un sens quelconque, avec la vitesse invariante V de toute lumière, l'unité de surface placée n'importe où dans l'enceinte. Ce même flux E_0 d'énergie, qui

mesure alors le *pouvoir émissif*, jaillit de l'enceinte si l'on y perce un trou, et peut ainsi être analysé au spectroscope qui l'étale en un *spectre* où chaque lumière composante se révele comme vibration (électromagnétique) à fréquence ν bien déterminée.

Cette lumière composante est évidemment d'autant plus intense qu'elle représente pour un même $d\nu$ une part dE plus grande de l'énergie émise; ainsi l'intensité $\mathfrak{I}_\nu$ se mesure par la dérivée du flux E par rapport à la fréquence. La courbe de répartition de l'énergie du rayonnement isotherme entre les diverses fréquences s'obtient en portant la fréquence en abscisse et l'intensité en ordonnée, l'aire totale comprise entre la courbe et l'axe des fréquences mesurant le pouvoir émissif E_0. L'expérience montre que cette courbe part de zéro pour l'extrême infrarouge et revient à zéro pour l'extrême ultraviolet en passant par un maximum qui se déplace vers les grandes fréquences quand la température s'élève [1]. De plus, quand la température s'élève, l'intensité augmente pour chaque fréquence (la nouvelle courbe de répartition se plaçant tout entière au-dessus de la première), et augmente plus rapidement que ne fait la température.

Ce sont là des résultats qualitatifs. On a naturellement recherché, et longtemps sans succès, une fonction qui représente la courbe de répartition.

Wien, d'abord, a réussi à montrer que la Thermodynamique impose la relation

$$\mathfrak{I}_\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

le quotient de l'intensité par le cube de la fréquence devant être fonction de la seule variable $\frac{\nu}{T}$.

Planck, enfin, a obtenu de façon complète l'expression de

---

[1] Si, prenant la longueur d'onde comme variable, comme on l'a fait en général, on définit une intensité $\mathfrak{I}_\lambda$ égale à $\frac{dE}{d\lambda}$, et si l'on cherche la répartition de l'énergie en fonction de la longueur d'onde, on trouve encore une courbe présentant un maximum. Mais (théorème sur la dérivée d'une fonction de fonction) ce ne peut pas être pour la même couleur qu'on trouve l'intensité maximum. Je ne vois pas qu'on ait observé, et cela est curieux, que cela n'a pas de sens de parler d'une couleur *définie* ayant l'intensité maximum dans le spectre (à 6000°, par exemple, la couleur qui rend $\mathfrak{I}_\lambda$ maximum a $0^\mu,6$ de longueur d'onde, et celle qui rend $\mathfrak{I}_\nu$ maximum a 1^μ de longueur d'onde)

l'intensité en fonction de la fréquence et de la température, en introduisant des notions nouvelles dont la découverte marque peut-être la date la plus importante de la Physique moderne. Nous allons retrouver cette loi de Planck par une voie simple, en discutant les métamorphoses moléculaires qui se produisent sous l'action de la radiation dans un milieu à température fixée.

12. Une seule et même lumière agit sur deux métamorphoses inverses. — Nous avons dit que toute métamorphose produite par choc est également produite par une illumination convenable, qui seule intervient donc en milieu gazeux assez raréfié.

Considérons d'abord la métamorphose de molécule ordinaire en molécule critique, métamorphose « endothermique » (produite avec accroissement d'énergie interne). La présence de raies dans les spectres d'absorption de gaz peut suggérer, et en tout cas nous admettrons, qu'une telle métamorphose endothermique est produite par absorption d'une lumière monochromatique de fréquence ν bien définie.

Nous savons d'ailleurs (n° 7) que la natalité des molécules critiques par unité de volume est mc, le coefficient m mesurant la probabilité de métamorphose par unité de temps. En milieu gazeux raréfié, cette probabilité va seulement dépendre de l'intensité $\mathfrak{I}_\nu$ de la lumière excitatrice.

La loi de cette influence n'est pas du tout évidente. On pourrait très bien penser, par exemple, qu'au-dessous d'un certain « seuil » d'intensité, la lumière n'agit pas. Nous admettrons pourtant (ce qui sera justifié par les propriétés de la fluorescence) qu'il y a *proportionnalité exacte entre la probabilité d'une métamorphose endothermique et l'intensité de la lumière qui la détermine*, ce qui s'écrira

$$m = s\mathfrak{I}_\nu,$$

la constante s mesurant la *sensibilité*, vis-à-vis de la lumière excitatrice, de la molécule qui peut l'absorber [1].

---

[1] Si l'on adoptait une théorie corpusculaire de la lumière, supposée faite de « photons », on pourrait dire que la transformation exige une rencontre (efficace) entre une molécule et un photon, et qu'une telle rencontre arrivera trois fois plus tôt s'il y a trois fois plus de photons (à condition que l'intensité ne soit pas si grande que la probabilité de rencontre simultanée avec deux photons cesse d'être négligeable).

Considérons maintenant la métamorphose inverse « exothermique », accompagnée d'une perte d'énergie interne. Ici encore la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration γ des molécules transformables (n° 7), c'est-à-dire est de la forme $\mu\gamma$, le coefficient μ mesurant la probabilité de métamorphose par unité de temps.

D'autre part, d'après les relations établies par Arrhénius,

$$\gamma = gc \qquad \text{et} \qquad g = b\,e^{-\frac{w}{RT}},$$

le coefficient g d'équilibre entre molécules ordinaires et critiques, égal au rapport $\frac{m}{\mu}$ des coefficients de probabilité des deux métamorphoses inverses, part de zéro pour les très basses températures (il n'y a pas de molécule critique au zéro absolu), puis s'élève et tend vers la limite b (peut-être égale à l'unité) quand le rapport $\frac{w}{T}$ tend vers zéro.

Ceci a pour conséquence que la désactivation, malgré qu'elle n'exige aucun appoint d'énergie, ne peut être entièrement due à des hasards intérieurs à la molécule, où la radiation (seul facteur extérieur d'action dans un gaz raréfié), et par suite où la température, ne joueraient aucun rôle. Si en effet il en était ainsi, et que μ fût indépendant de la température, le rapport $\frac{m}{\mu}$ égal à $\frac{s\mathfrak{J}_\nu}{\mu}$ grandirait indéfiniment quand la température (et par suite $\mathfrak{J}_\nu$) grandirait indéfiniment ([1]).

La radiation agit donc, du moins pour une part, et peut déclancher, *catalyser*, la métamorphose exothermique qui constitue la régénération. Nous supposerons que cette catalyse est uniquement

---

([1]) J'avais cependant, d'abord, supposé μ indépendant de T Et j'avais dû alors, pour obtenir la limite b, admettre que m est proportionnel à $\mathfrak{J}_\nu$ seulement pour les « faibles » intensités, mais réellement est de la forme hyperbolique $\frac{s\mathfrak{J}}{A + B\mathfrak{J}}$, ce qui me permettait de démontrer la loi de Planck aussi bien que vont le faire nos hypothèses actuelles Mais je ne pense décidément pas qu'aux températures accessibles la proportionnalité de m à $\mathfrak{J}$ cesse de se vérifier, et d'autre part certains résultats d'expérience, dont je parlerai plus loin, m'ont fait comprendre qu'une même lumière peut aussi bien régénérer l'état ordinaire que faire apparaître l'état critique

produite par la lumière même qui peut déterminer la métamorphose endothermique inverse.

Cette propriété, qu'Einstein a devinée le premier ([1]), nous paraîtra sans cesse plus vraisemblable au cours de cette étude, et nous verrons de plus en plus s'imposer à nous cette idée qu'il y a dans l'état ordinaire et dans l'état critique une même chose *isochrone* à une certaine radiation, qui permet un « *accrochage* » entre la molécule et la radiation. Cet accrochage, dans l'état ordinaire, a pour effet de communiquer à la molécule l'énergie qui l'élève dans l'état critique, et dans l'état critique a pour effet de rendre à la radiation cette même énergie. Et, de même qu'une activation se produit par une « rencontre » convenable entre la molécule ordinaire et la lumière active, de même une régénération est déclanchée dès qu'une rencontre convenable se produit entre une molécule critique et cette même lumière.

La probabilité d'une telle rencontre sera proportionnelle à δ_ν, c'est-à-dire sera de la forme $\sigma\delta_\nu$, la constante σ mesurant la sensibilité de la molécule critique vis-à-vis de la lumière excitatrice.

Si toutes les régénerations étaient provoquées par de telles rencontres, le coefficient μ de régénération se réduirait donc à $\sigma\delta_\nu$. Mais alors le rapport $\frac{m}{\mu}$ égal à g serait indépendant de δ_ν et par suite de T, alors qu'il est proportionnel à $e^{-\frac{w}{RT}}$. Ainsi, après avoir été forcé d'admettre que la régénération ne peut être toujours due à des hasards intérieurs à la molécule, nous sommes forcés d'admettre que pourtant ces hasards interviennent ([2]). Bref, nous devrons écrire (les deux chances de régénération jouant isolément) :

$$\mu = \mu_0 + \sigma\delta_\nu,$$

μ_0 désignant un terme indépendant de δ, donc de T, dont on peut dire qu'il mesure une *probabilité de métamorphose spontanée*.

([1]) Sans en indiquer de raison : mais on se rappellera que, si l'on admet l'électromagnétisme classique, Langevin a montré qu'une radiation a autant de chances de prendre que de céder de l'énergie à un oscillateur dont elle a la période, l'extension à la Mécanique du discontinu, selon le sentiment du principe de correspondance (n° 5, note), suggère la proposition ici admise et impose σ égal à s.

([2]) La complication interne et ce qu'on pourrait appeler la vie intérieure de ce qu'est un état stationnaire non rayonnant se manifestent par ces hasards

La vie moyenne θ dans l'état critique tendrait donc vers une limite finie θ_0 $\left(\text{égale à } \frac{1}{\mu_0}\right)$ quand, la température tendant vers le zéro absolu, les hasards intérieurs à la molécule interviennent seuls pour régénérer l'état stable.

Avec certaines différences dans le raisonnement, ces notions sur la régénération des molécules ordinaires ont été introduites d'abord par Einstein [1] qui le premier a supposé que la probabilité de passage d'un état stationnaire à un état stationnaire d'énergie interne moindre dépend pour une part d'un phénomène intérieur à la molécule et comparable à la radioactivité [2] et pour une autre part de l'excitation par la lumière qui peut provoquer le passage inverse, puis a montré que la loi de Planck s'ensuit, comme nous allons voir.

---

[1] *Physikal Gesellschaft*, Zurich, et *Z fur Physik*, 1917 Dans ces Mémoires, et, à ce qu'il semble, sans penser aux réactions chimiques, Einstein reprend l'hypothèse, posée *a priori* par Planck et Bohr, de molécules pouvant passer d'un état stationnaire a un autre en émettant ou absorbant un quantum de lumière de fréquence déterminee

« Soient possibles, dit-il, pour une molécule, des états non rayonnants

$$z_1, \ z_2, \ \ldots, \ z_n, \ \ldots, \ z_m \ \ldots$$

d'énergies internes

$$\varepsilon_1, \ \varepsilon_2, \ \ldots, \ \varepsilon_n, \ \ldots, \ \varepsilon_m \ \ldots$$

« Si des molécules de cette sorte appartiennent à un gaz de température T, la fréquence relative W_n des états z_n est donnée par la formule correspondant à la répartition canonique de la mécanique statistique

$$W_n = p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{RT}},$$

où p_n désigne une constante caractéristique de l'état (n), indépendante de T C'est l'expression la plus étendue de la loi de répartition de Maxwell. »

Cela dit, et faisant, au sujet de l'influence de la lumière sur les passages entre les états z_n et z_m, les hypothèses que nous venons de discuter, Einstein établit la loi de Planck comme nous allons le montrer

On remarquera que la loi généralisée de Maxwell, déjà admise par R Marcelin, implique divers postulats (probabilités d'existences égales pour les états d'égale énergie, et extension au discontinu de résultats obtenus par la Mécanique du continu) (notes du n° 5)

Le développement de la théorie d'Arrhenius ici exposé a l'avantage de montrer comment l'expérience conduit logiquement a une notion concrète d'états stationnaires, au lieu de poser *a priori* et leur existence dans l'abstrait, et la loi de leur répartition.

[2] Une différence étant que la transformation radioactive dissocie l'atome avec projection de morceaux formés.

Encore une fois, il est bien remarquable que la lumière agisse avec la même fréquence sur la molécule ordinaire pour créer l'état critique, et sur la molécule critique pour déclencher la régénération dans l'état ordinaire.

Nous dirons que cette lumière excitatrice unique est *synchrone*, ou mieux *isochrone* à la molécule, que celle-ci soit dans l'état ordinaire ou qu'elle soit dans l'état critique.

C'est bien exprès que je propose ce mot qui suggère une possibilité d' « accrochage » entre la lumière excitatrice et l'un ou l'autre des états ordinaire ou critique, quelque chose pouvant, dans ces deux états, résonner sur cette lumière excitatrice (et sans doute avec la même sensibilité).

13. Loi de Planck. — Nous venons de voir que le rapport $\frac{m}{\mu}$ égal à $be^{-\frac{w}{RT}}$ est de la forme $\frac{s\mathfrak{I}_\nu}{\mu_0 + \sigma\mathfrak{I}_\nu}$, c'est-à-dire nous venons d'établir l'équation

$$\frac{s\mathfrak{I}_\nu}{\mu_0 + \sigma\mathfrak{I}_\nu} = be^{-\frac{w}{RT}},$$

ceci entraîne pour T infini et par suite $\mathfrak{I}_\nu$ infini :

$$\frac{s}{\sigma} = b \qquad \text{(probablement = 1)},$$

en sorte que notre équation peut s'écrire

$$\mathfrak{I}_\nu = \frac{\frac{\mu}{\sigma}}{e^{\frac{w}{RT}} - 1},$$

alors que d'autre part la loi de Wien impose

$$\mathfrak{I}_\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

L'identité nécessaire des deux formes entraîne alors les deux égalités remarquables

$$\frac{\mu_0}{\sigma} = C\nu^3 \qquad \text{et} \qquad w = H\nu,$$

C et H désignant deux constantes qui ne peuvent dépendre ni de la fréquence, ni de la température, ni de la réaction élémentaire

considérée. Et, comme on ne croira pas que, dans le rayonnement isotherme, une fréquence est particularisée par le fait que l'on connaît une métamorphose $A \rightarrow a$ qu'elle peut déterminer, on voit que l'expression analytique générale de l'intensité $\mathfrak{I}_\nu$ de la lumière de fréquence ν dans le rayonnement de température T doit être de la forme

$$\mathfrak{I}_\nu = \frac{C\nu^3}{e^{\frac{H\nu}{RT}} - 1}.$$

C'est précisément la formule découverte par Planck (1904), formule qui représente en effet exactement l'ensemble des mesures spectrophotométriques faites sur le rayonnement isotherme, en prenant C égal à $4,4.10^{-17}$ et H égal à 4.10^{-3}.

On sait comment Planck a donné un fondement théorique à cette loi : il suppose que toute matière contient des oscillateurs électriques (probablement intérieurs aux atomes) ayant chacun sa fréquence propre ν, mais dont l'énergie ne peut varier que de façon discontinue, par gain ou perte d'un « quantum » égal à $\frac{H}{N}\nu$ (N étant le nombre d'Avogadro), hypothèse en contradiction avec l'électromagnétisme classique. Puis, admettant néanmoins cet électromagnétisme classique dans ses calculs, et par des raisonnements de mécanique statistique, Planck a montré que la formule précédente exprime qu'il y a équilibre entre de tels oscillateurs électriques et le rayonnement isotherme, et que de plus la constante C doit être égale à

$$\frac{2\pi}{V^2}\frac{H}{N}$$

(V étant la vitesse de la lumière), ce qui se trouve en effet exact. Ainsi la loi de Planck introduit une seule constante physique nouvelle, la constante H, ou, si l'on préfère, la constante h dite constante de Planck et égale à $\frac{H}{N}$.

Il est certain que les raisonnements qui paraissent utiliser des hypothèses contradictoires ne sont pas satisfaisants pour l'esprit malgré leur fécondité. D'autre part, les raisonnements très abstraits de Planck ou de ses continuateurs exigent une étude assez longue et pénible. Il semble donc que la justification logique de la loi de Planck, par le chemin aisé que nous venons de suivre, a son utilité.

On peut observer que cette démonstration procède selon les méthodes thermodynamiques en ce sens qu'elle ne fait pas d'hypothèses sur la structure fine des molécules ou des atomes une fois supposés existants, non plus que sur le mode d'action de la lumière, tandis que la marche suivie par Planck et Bohr est plus conforme aux méthodes de l'atomistique. On sait assez que les deux façons de penser sont précieuses et doivent être toutes les deux utilisées.

De l'une ou de l'autre manière, nous comprendrons que la répartition de l'énergie dans le spectre du rayonnement isotherme tient à l'existence de discontinuités essentielles de la Matière. *Température, équilibre thermique et rayonnement isotherme n'ont de sens qu'à cause de ces discontinuités.*

14. La fréquence et l'énergie d'un quantum sont proportionnelles. — Nous avons rappelé, au cours de cette étude, comment l'existence de ces discontinuités, correspondant à la possibilité, pour un même élément matériel, de configurations stationnaires distinctes chacune d'énergie fixée, pouvaient être devinées d'après les propriétés des espèces chimiques, et les caractères de leurs transformations. La notion de *Quanta* d'énergie se plaçait ainsi directement dans la ligne traditionnelle du développement de la Chimie, prenant rang dans les lois de discontinuité chimique

Mais nous venons, de plus, d'atteindre une loi d'un genre nouveau, qui exprime un rapport profond entre la Lumière et la Matière. *Cette Matière, source ou aboutissement de toute lumière, l'émet ou l'absorbe sous forme de lumière monochromatique, par sauts discontinus. Et la fréquence de la lumière émise ou absorbée, est à un facteur constant près mesurée par le même nombre que la quantité d'énergie perdue ou gagnée.*

On peut encore dire, et tous ces aspects d'une loi si importante ont leur intérêt :

Une molécule stationnaire isolée dans le vide peut brusquement passer dans une configuration stationnaire différente en émettant ou absorbant de la lumière monochromatique, dont la période est d'autant plus courte que la variation d'énergie interne est plus grande.

La loi d'émission ou d'absorption de la lumière qu'exige l'équation

$$\varpi = h\nu$$

(où la constante universelle h a les dimensions d'une « action »), loi que l'on peut établir de la façon simple qui vient d'être exposée ([1]), a été, depuis, fréquemment admise (notamment par le physicien américain Lewis) comme l'extension d'une proposition énoncée par Bohr dès 1913 au sujet des états stationnaires possibles pour l'atome d'hydrogène (supposé formé par un centre positif autour duquel gravite un seul électron, une série discontinue d'orbites stationnaires étant seules possibles). En fait, c'est la proposition de Bohr qui est une conséquence nécessaire de la loi de Planck.

15. **Les sensibilités sont proportionnelles à la probabilité de la métamorphose spontanée.** — Une autre relation remarquable ([2]) est la relation

$$\mu_0 = C\nu^3\sigma = \frac{2\pi}{V^2}\frac{H}{N}\nu^3\sigma$$

que nous avons établie en cours de route, et que nous pouvons aussi bien écrire, puisque $H\nu$ et w sont égaux :

$$\mu_0 = \frac{C}{H^3}w^3\sigma$$

Nous lisons sur cette équation que :

Pour toute molécule critique contenant la même énergie libérable, la sensibilité à la lumière est proportionnelle à la probabilité de métamorphose spontanée.

Il est évidemment remarquable que si deux molécules critiques de nature différente perdent la même énergie en reprenant chacune un état plus stable (ce qu'elles peuvent faire ou bien spontanément, ou sous l'influence d'une même lumière monochromatique), et si l'une a au zéro absolu une existence trois fois plus courte, elle aura aussi trois fois plus de chance d'être transformée par la

---

([1]) On trouvera des raisonnements déjà bien voisins dans *Matière et Lumière* (*Annales de Physique*, 1919, p. 40) Je n'avais pas alors été influencé par la théorie de Bohr, qui de fait est inutile ici, car, quelle que soit la structure fine des atomes ou des molécules, l'egalité de w à $h\nu$ imposée par l'équation *ne peut être regardée comme un postulat*, et les autres propositions de Bohr forment seules des postulats nouveaux (dont on sait au reste l'importance).

([2]) Dont la signification physique n'a pas été signalée, à ma connaissance

lumière qui lui est isochrone. On peut encore dire que, si la molécule est plus fragile vis-à-vis des hasards intérieurs, elle est aussi plus fragile vis-à-vis des hasards extérieurs.

Nous voyons aussi, en ce qui regarde le coefficient

$$\frac{C}{h^3}\,w^3\sigma$$

de proportionnalité, que la probabilité de métamorphose spontanée ([1]) est d'autant plus grande, par rapport à la sensibilité, que l'énergie libérable est plus grande, ou encore :

Pour toute molécule critique, la probabilité de métamorphose spontanée en molécule ordinaire est proportionnelle au produit de la sensibilité par le cube de l'énergie libérable.

Si, comme cela n'est pas sans vraisemblance (n° 1), le coefficient b auquel $\frac{s}{\sigma}$ est égal (n° 13) était lui-même égal à l'unité, nous devrions admettre que s et σ sont égaux : la sensibilité à la lumière isochrone commune serait la même pour la molécule ordinaire et pour la molécule critique; cette lumière a autant de chance ou de céder l'énergie d'activation à une molécule ordinaire, ou de libérer cette énergie dans une molécule critique.

Il est enfin difficile, en examinant les formules précédentes, de ne pas se rappeler la loi d'absorption des rayons X par la matière, en fonction de la longueur d'onde

16. Lumières actives et loi d'Arrhénius. — Nous pouvons maintenant écrire la loi d'Arrhénius en y mettant en évidence les fréquences des lumières qui activent les divers composants La constante k de vitesse de l'équation

$$\frac{dx'}{dt} = k\,c_1^{n_1}c_2^{n_2}\;\ldots$$

nous était donnée par

$$k = \mathrm{J}\,e^{-\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{RT}}}$$

avec W égal à l'énergie totale d'activation du système A, savoir $(n_1 w_1 + n_2 w_2 + \ldots)$.

([1]) Peut-être applicable aux transformations radioactives

Maintenant nous écrirons

$$k = \mathrm{J}\, e^{-\frac{n_1 \mathrm{H}\nu_1 + n_2 \mathrm{H}\nu_2 + \ldots}{\mathrm{RT}}} = \mathrm{J}\, e^{-\frac{\Sigma n \mathrm{H}\nu}{\mathrm{RT}}}$$

qui ne se réduit à la forme

$$k = \mathrm{J}\, e^{-\frac{\mathrm{H}\nu}{\mathrm{RT}}}$$

que pour une réaction unimoléculaire ([1]).

Cette équation, établie pour un milieu gazeux dilué, reste probablement valable pour une solution diluée. D'une part, en effet nous savons que, souvent, la couleur d'un constituant A est sensiblement la même dans l'état gazeux ou dissous ([2]); la même lumière reste donc absorbée et le quantum $\mathrm{H}\nu$ correspondant doit rester égal à l'énergie σ d'activation.

Comme d'autre part l'équation d'Arrhénius subsiste en solution diluée, on aura ici encore le droit d'écrire

$$k = \mathrm{J}\, e^{-\frac{\Sigma n \mathrm{H}\nu}{\mathrm{RT}}}$$

ν désignant toujours les fréquences des lumières activantes, donc absorbables. Mais le coefficient J sera en général très différent de ce qu'il est dans l'état gazeux. Nous avons vu en effet (n° 3) que le rapport $\frac{k}{k'}$ égal à $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{J}'}$ dépend des solubilités des corps A et A′ dans le solvant.

Si une lumière active était franchement différente pour le même constituant A dans les états gazeux et dissous, c'est probablement qu'on n'aurait pas affaire avec la même molécule (mais, par exemple, à un hydrate); le nouvel $h\nu$ serait sans doute encore égal à la nouvelle énergie d'activation.

([1]) Encore faut-il prendre garde qu'une réaction unimoléculaire peut se faire par *étapes*, une radiation ν_2 agissant sur une molécule intermédiaire de concentration infime, obtenue en une première étape grâce à la radiation ν_1. Si chaque transformation obéit à la loi d'Arrhénius, la probabilité de la transformation totale sera proportionnelle au produit $e^{-\frac{\mathrm{H}\nu_1}{\mathrm{RT}}} e^{-\frac{\mathrm{H}\nu_2}{\mathrm{RT}}}$, et le W expérimental sera encore une somme de quanta (ce peut être le cas dans la dissociation de PH^3).

([2]) La couleur du brome dissous est, en gros, celle du brome gazeux De faibles changements se produisent, en fait, par influence réciproque de molécules très voisines, impliquant déformation des états stationnaires

Quand enfin, les concentrations croissant, la loi d'action de masse cesse d'être valable, les lumières qui étaient actives le resteront pourtant, aussi longtemps que, au sens général du mot, la « couleur » de la solution ne changera pas.

17. Fréquence totale apparente. Températures chimiquement correspondantes. — Considérons une réaction dont on connaît le coefficient de vitesse à diverses températures, coefficient en $e^{-\frac{D}{T}}$ si la loi d'Arrhénius est vérifiée.

Si une seule radiation, de fréquence ν, est active pour cette réaction, on aura ν en multipliant par $\frac{R}{H}$ le coefficient expérimental D. Il est donc indiqué de voir si ce produit correspond en effet à une fréquence active (qui serait alors la seule active).

Cet essai (¹) indiquerait des fréquences qui d'abord ne paraissent pas déraisonnables (comme ce serait le cas, par exemple, si on obtenait une fréquence de rayons X pour une réaction se déroulant à la température ordinaire). C'est ainsi que pour l'interversion du saccharose en solution acide, la fréquence obtenue correspond au premier infrarouge.

Si néanmoins on éclaire violemment la solution par cette lumière infrarouge, on n'observe aucune accélération de la vitesse (Lindemann). Cela s'expliquerait peut-être par l'opacité du solvant à cet infrarouge, mais disons tout de suite que pour une réaction à coup sûr compliquée (puisqu'une catalyse par l'ion hydrogène intervient) il n'y a aucune chance pour que le produit $\frac{R}{H}$D donne la fréquence d'une couleur active. L'énergie W d'activation est en effet égale, comme nous l'avons longuement expliqué (²), non pas à un seul quantum, mais à une somme $\Sigma n H\nu$ de quanta, et l'on a simplement le renseignement

$$\Sigma n\nu = \frac{W}{H}.$$

Ainsi le produit $\frac{R}{H}$D, que l'on peut appeler *fréquence totale apparente*, est supérieur à chacune des fréquences des couleurs

(¹) Fait indépendamment par Lewis et moi-même

(²) C'est ce qui n'a pas suffisamment attiré l'attention de divers contradicteurs.

actives, et, par exemple, pour l'interversion du saccharose, c'est peut-être loin dans l'infrarouge et là où le rayonnement isotherme a son maximum à la température ordinaire ([1]) que l'on trouverait ces couleurs. Il faudra pour y arriver, ou bien parvenir a connaître les étapes de la réaction ou bien se résoudre à une étude spectrophotométrique complète des réactifs, des catalyseurs et du solvant.

Il est probable que pour toutes les réactions dont l'étude est aisée à la température ordinaire, c'est loin dans l'infrarouge qu'on trouvera les lumières actives. Une fréquence totale apparente égale à celle du violet correspondrait déjà à une réaction dont la vitesse serait multipliée par 50 pour une élévation de 10°.

Si une telle réaction avait, disons à 15°, une vitesse notable, elle irait s'accélérant d'elle-même, avec explosion presque immédiate. C'est pour une même valeur du quotient $\frac{D}{T}$, c'est-à-dire pour des températures de l'ordre de 900°, qu'on aura chance de retrouver des réactions avec accélération paisible et dont la fréquence totale apparente soit celle du violet Une notion de *températures chimiquement correspondantes* s'établit ainsi . deux réactions s'accélèrent de même au voisinage des températures qui sont entre elles comme les fréquences totales apparentes de ces réactions.

18. Efficacité comparée de l'agitation moléculaire et de la lumière. — Nous n'avons fait encore aucun effort pour tenter de prévoir quelle part respective lumière et chocs prennent dans les réactions en solution (diluée).

Certainement on est tenté de croire que, par exemple à la température ordinaire, il y a vraiment dans le rayonnement isotherme trop peu de lumière pour que son action puisse compter relativement à celle des chocs. Cette objection a été faite par de nombreux savants, attirant l'attention sur la faiblesse de l'énergie présente dans le rayonnement isotherme pour les radiations présumées actives. Et il est bien certain qu'il n'y a pas beaucoup de lumière verte dans une chambre noire parfaitement close.

En fait, ces physiciens paraissent avoir pensé seulement à une lumière ayant la frequence totale apparente, qui compte dans le

---

([1]) *Voir* note du n° 11

rayonnement isotherme pour beaucoup moins d'énergie que les lumières réellement actives. C'est bien entendu l'intensité de chacune de ces lumières qui importerait et encore faut-il compter que chacune d'elles est régénérée sur place par un réarrangement très rapide aussitôt qu'elle est absorbée [1].

Mais il est un point auquel on ne paraît pas avoir pris garde : c'est que si la lumière activante est extrêmement faible à la température où se trouve le mélange transformable, les chocs qui peuvent être actifs y sont aussi extrêmement rares.

En effet, comme nous l'avons vu (n° 10), un choc ne peut être efficace que si l'énergie cinétique relative des deux molécules qui se heurtent est supérieure à l'énergie nécessaire pour l'activation, c'est-à-dire supérieure à $h\nu$. Soit φ la vitesse relative, et supposons comparables les masses moléculaires qui se heurtent; comme la quantité de mouvement se conserve, il faut en gros que cette vitesse soit supérieure à la vitesse φ_0 définie par

$$\frac{1}{4} m \varphi_0^2 = h\nu,$$

et nous avons à chercher combien de chocs se produisent entre molécules dont la vitesse relative soit supérieure à φ_0, chocs qui seuls auront une vitesse assez grande pour activer la molécule transformable.

19. Extrême rareté des chocs violents. — Le calcul [2] est assez facile pour un gaz; soit $\mathfrak{N}_0$ le nombre total des chocs par unité de temps dans l'unité de volume de ce gaz, et $\mathfrak{N}$ le nombre des chocs faisant intervenir une vitesse relative supérieure à φ_0; si D est le diamètre moléculaire, n le nombre de molécules par centimètre cube, et M la masse de la molécule-gramme, on trouve

$$\mathfrak{N}_0 = 2\sqrt{2\pi}\, D^2 n^2 \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

et

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_0\, e^{-\frac{M}{4RT}\varphi_0^2}\left(1 + \frac{M}{4RT}\varphi_0^2\right)$$

---

(1) De même que, dans l'hydrolyse, les ions hydrogène, peu nombreux mais régénérés aussitôt qu'absorbés, permettent des réactions rapides.

(2) Calcul fait par Francis Perrin à qui j'avais posé la question.

ou bien (équation de même type que celle d'Arrhénius)

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_0\left(1 + \frac{H\nu}{RT}\right) e^{-\frac{H\nu}{RT}}.$$

Ce qui fait environ, dans les conditions ordinaires (disons D égal à 4.10^{-8}, n égal à $2,8.10^{10}$, M de l'ordre de 100),

$$\mathfrak{N} = 15.10^{28}\left(1 + \frac{H\nu}{RT}\right) e^{-\frac{H\nu}{RT}}.$$

Prenons pour ν la fréquence 6.10^{14} du vert; alors $\frac{H\nu}{RT}$ est égal à 100 et il vient environ

$$\mathfrak{N} = 15.10^{-13}$$

Il faudrait en moyenne atteindre 20000 ans pour qu'il se produise dans un centimètre cube *un* choc pouvant être efficace.

En d'autres termes, le coefficient m de la vitesse de réaction d'activation par les chocs $\Big($peut-être très inférieur à $\frac{\mathfrak{N}}{n}$ puisque toute molécule violemment heurtée ne se transforme pas forcément$\Big)$ serait dans le cas général

$$k < 5.10^{0}\left(1 + \frac{H\nu}{RT}\right) e^{-\frac{H\nu}{RT}}$$

(ce qui correspond à une équation d'Arrhénius), et dans le cas particulier de la lumière verte on aurait

$$k < 5.10^{-32},$$

soit une vie moyenne peut-être très supérieure à 10^{21} siècles

Dans l'état liquide où les chocs sont plus fréquents (disons, pour chaque molécule, 1000 à 10000 fois plus fréquents), cela ferait encore une vie moyenne supérieure à 10^{17} siècles.

S'il est donc bien vrai que la lumière verte colossalement faible qui se trouve présente dans le rayonnement isotherme à la température ordinaire ne peut, de bon sens, influer sur une réaction chimique, on ne peut davantage, à cette température, espérer une action due à des chocs de même quantum (que l'on pourrait appeler « chocs verts »).

Mais quand la fréquence active décroît, la limite inférieure qui vient d'être calculée s'abaisse extrêmement vite. Cette limite, vis-à-vis des chocs, encore supérieure à 1000 ans pour un quantum

égal à celui du rouge extrême, n'est plus que supérieure à quelques jours pour un quantum égal à celui de l'octave grave du jaune, et à un millionième de seconde pour un quantum équivalent à celui d'une lumière dont la longueur d'onde est 5μ environ.

Il se peut que, pour ces faibles quanta, ce soient surtout les chocs qui agissent. Il est certain, en effet, qu'à la température ordinaire et au sein d'un liquide, une molécule donnée rencontre par seconde, sous forme de chocs, beaucoup plus d'énergie cinétique totale qu'elle ne rencontre d'énergie lumineuse. Mais nous ignorons tout sur les sensibilités respectives de la molécule vis-à-vis des chocs et vis-à-vis de la lumière. En tout cas, lorsque la température s'élève et comme la densité d'énergie cinétique est proportionnelle à T, alors que la densité lumineuse totale est proportionnelle à T^4 (loi de Stefan), l'influence relative de la lumière ira en croissant rapidement.

20. Catalyse. — Il se peut que parfois le rôle de la catalyse soit de faire intervenir des étapes entre l'état initial et l'état final d'une réaction qui, pour s'accomplir directement, exigerait des quanta élevés, et par là permette d'atteindre cet état final à une température où la réaction directe n'aurait aucune chance de se produire. C'est ainsi qu'on monte aisément, par un escalier, l'étage qu'on ne pourrait gravir d'un seul bond.

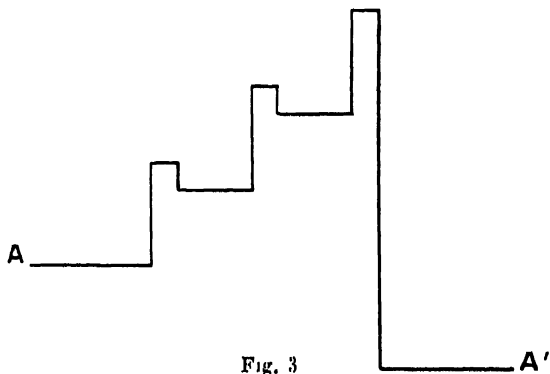



Fig. 3

Mais il est bien plus probable que le rôle général de catalyseurs tient en ce qu'ils évitent le passage par des états critiques de grande énergie interne, qui pratiquement ne seraient jamais réalisés à la température de l'expérience.

21. Luminescence. — Si une réaction exigeant les quanta élevés de la lumière visible ne peut se produire (dans l'obscurité) à la température ordinaire, il n'est pas du tout exclu qu'à cette température une réaction se poursuive en dégageant de la lumière visible. Des états critiques formés (éventuellement par étapes) au moyen de faibles quanta peuvent, en effet, libérer brusquement des quanta élevés en donnant les molécules stables qui sont le terme de la réaction. C'est ce qu'exprime grossièrement le schéma suivant :

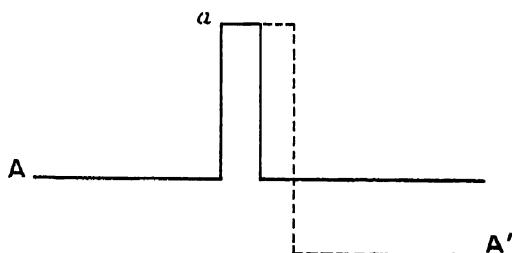



Fig. 4.

22. Photochimie. — Imaginons une réaction qui exige pour se produire des quanta de lumière visible ou ultraviolette. Rien ne se produira dans une enceinte à la température ordinaire, où chocs et lumière interne n'apportent pratiquement jamais de tels quanta. Et si nous comptons sur les seules influences thermiques, il faudra chauffer disons vers 2000°, ce qui déterminera d'ailleurs beaucoup d'autres réactions non recherchées.

Mais éclairons de l'extérieur avec une lumière de la fréquence voulue, les réactions se produiront et sous la seule influence de la lumière. Nous dirons qu'elle est photochimique.

On voit comment le vaste domaine de la Photochimie vient prendre place dans la radiochimie générale.

Disons tout de suite qu'une réaction peut exiger, en même temps que de grands quanta, de petits quanta présents en abondance à la température de l'expérience. L'éclairement extérieur sera nécessaire à la réaction, mais cette réaction, photochimique au point de vue de l'absorption de grands quanta, sera en même temps thermique au point de vue de l'absorption de petits quanta nécessaires. Nous en donnerons des exemples.

Enfin, au lieu des lumières qui seraient actives (disons au lieu

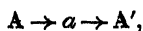
de rayons X), nous pourrons aussi produire les activations nécessaires par chocs, au moyen de rayons corpusculaires formés de projectiles apportant les quanta nécessaires (rayons cathodiques).

III.

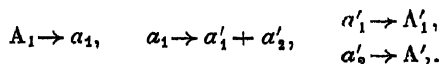
RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES ESSENTIELLES.

23. Décomposition de toute réaction chimique en réactions élémentaires essentielles. — Nous avons discuté longuement le passage entre états ordinaire et critique. Mais, tant que l'une de ces formes régénère l'autre sans perte, il n'y a pas de réaction chimique apparente.

Le cas le plus simple de réaction chimique proprement dite (avec apparition d'espèce chimique nouvelle) est celui de la réaction monomoléculaire par isomérie. Le passage se fera par une forme active au moins selon le schéma (*fig.* 4)

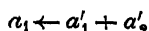
$$A \rightarrow a \rightarrow A',$$

qui exprime que, parmi les molécules a devenues actives, une certaine proportion, au lieu de régénérer la forme ordinaire primitive A, se transforme en l'autre forme stable A′. Cela revient à dire que les deux espèces A et A′ admettent une même forme critique.

Une réaction chimique encore très simple est la dissociation en deux molécules $A_1 \rightarrow A'_1 + A'_2$. Comme il faut que la réaction inverse soit possible, en général par l'intermédiaire de molécules critiques, cette dissociation se décompose réellement dans les réactions élémentaires suivantes :

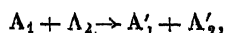
$$A_1 \rightarrow a_1, \qquad a_1 \rightarrow a'_1 + a'_2, \qquad \begin{matrix} a'_1 \rightarrow A'_1, \\ a'_2 \rightarrow A'_2. \end{matrix}$$

Une réaction élémentaire de type nouveau apparaît ici, la dissociation d'une molécule critique a_1 en deux molécules critiques a'_1 et a'_2, qui doivent être projetées (puisqu'elles se séparent) avec une certaine énergie cinétique. Cette réaction élémentaire est comparable, et peut-être pas seulement de façon superficielle, à la

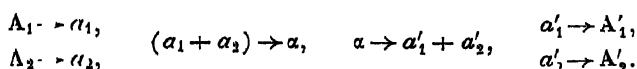
dissociation d'un noyau atomique dans une transformation radioactive.

A cette dissociation en molécules critiques correspond forcément une réaction élémentaire inverse par association,

$$a_1 \leftarrow a'_1 + a'_2$$

entre deux molécules actives lancées l'une vers l'autre avec une énergie cinétique convenable.

Nous ne rencontrons pas de réactions élémentaires d'espèce nouvelle dans la réaction bimoléculaire

$$A_1 + A_2 \rightarrow A'_1 + A'_2,$$

réellement constituée par la suite de réactions toutes renversables, avec équilibre possible

$$\begin{matrix} A_1 \rightarrow a_1, \\ A_2 \rightarrow a_2, \end{matrix} \qquad (a_1 + a_2) \rightarrow \alpha, \qquad \alpha \rightarrow a'_1 + a'_2, \qquad \begin{matrix} a'_1 \rightarrow A'_1, \\ a'_2 \rightarrow A'_2. \end{matrix}$$

On voit que j'imagine une molécule complexe α, qui peut se former, ou par addition de a_1 et a_2, ou par addition de a'_1 et a'_2. Réciproquement, cette molécule, une fois formée, explose bientôt, en projetant, avec des probabilités indépendantes, soit a_1 et a_2, soit a'_1 et a'_2.

Plus généralement, une réaction plurimoléculaire $A \rightarrow A'$ sera réellement formée : 1° par des activations individuelles des diverses molécules de l'unité moléculaire A; 2° par l'association en une molécule complexe intermédiaire α des molécules de l'unité moléculaire active a; 3° par la dissociation de cette molécule intermédiaire, dissociation qui projette les diverses molécules de l'unité moléculaire a'; 4° par la métamorphose de chaque molécule critique de cette unité en molécule ordinaire de l'unité moléculaire A'.

Quelques stades seront économisés si certaines molécules de l'unité A n'ont pas à passer par une forme critique avant l'association qui donne α, ou si la dissociation libère directement des molécules ordinaires. Et au contraire il peut arriver que la molécule d'addition passe par plusieurs états stationnaires successifs. Mais, en définitive, nous n'aurons jamais à distinguer que quatre sortes de réactions élémentaires essentielles :

Activation ou métamorphose endothermique d'une molécule en molécule d'énergie interne plus grande;

Désactivation ou métamorphose exothermique d'une molécule en molécule d'énergie interne inférieure;

Association de plusieurs molécules en une molécule d'addition;

Dissociation d'une molécule en plusieurs molécules, analogue à une explosion radioactive.

Cette vue analysée de la réaction reste en accord avec le postulat qui entraîne la loi d'action de masse (n° 3).

24. Association et dissociation. — Plusieurs genres de réactions plurimoléculaires sont à distinguer, selon le signe énergétique des métamorphoses dans lesquelles apparaît ou disparaît la molécule d'addition qui caractérise la réaction.

I. On peut imaginer que cette molécule α d'addition est critique par rapport à chacun des deux groupes a et a' qui sont capables de la former par association (*fig.* 5, I). En sorte qu'il faille un appoint ε d'énergie pour passer de a à α, et qu'il faille de même un appoint ε' pour passer de a' à α. Comme au reste il est peu vraisemblable que de la lumière agisse juste au moment de la rencontre qui précède l'association, l'excès d'énergie interne ε de α sur $(a_1 + a_2)$ ou celui ε' de cette même molécule σ sur $(a'_1 + a'_2)$ doit être emprunté à l'énergie cinétique des molécules qui viennent se heurter.

Réciproquement, la dissociation de la molécule complexe en $(a_1 + a_2)$ avec libération de l'énergie ε par molécule-gramme, ou en $(a'_1 + a'_2)$ avec libération de l'énergie ε', se fera par une sorte d'explosion qui projettera les molécules formées, dans l'énergie cinétique desquelles se retrouvera l'énergie libérée.

Cette explosion peut être spontanée, chacune des deux régénérations pouvant se produire pour son compte avec une probabilité particulière de métamorphose spontanée, disons $\mu_0^{\alpha a}$ pour la dissociation de α en $(a_1 + a_2)$ et $\mu_0^{\alpha a'}$ pour la dissociation de α en $(a'_1 + a'_2)$.

Mais on pensera aussi, par une extension naturelle de ce que nous avons dit au sujet de la transformation d'une molécule critique en molécule d'énergie moindre, que chacune de ces dissocia-

tions peut être déclanchée par une radiation de fréquence $\nu_{\alpha a'}$ égale à $\frac{\varepsilon}{\text{H}}$ pour la dissociation de α en $(a_1 + a_2)$ et de fréquence $\nu_{\alpha a}$ égale à $\frac{\varepsilon'}{\text{H}}$ pour la dissociation de α en $(a'_1 + a'_2)$. Enfin, nous devrons alors penser que la probabilité totale de dissociation, en $(a_1 + a_2)$ par exemple, est de la forme

$$\mu_0^{\alpha a} + \sigma^{\alpha a} \mathfrak{Z}_{\nu_{\alpha a}}$$

la probabilité $\mu_0^{\alpha a}$ de métamorphose spontanée étant liée à la sensibilité par la relation

$$\mu_0^{\alpha a} = C \nu_{\alpha a}^3 \sigma^{a\alpha}.$$

Si les deux réactions inverses $A \rightleftarrows A'$ se font avec des vitesses notables, les énergies ε et ε' nécessairement empruntées (avant l'association où se forme la molécule α) à l'énergie de l'agitation moléculaire seront relativement petites (quanta fortement infra-rouges pour la température ordinaire). Mais si par exemple la réaction $A \to A'$ seule est rapide (cas d'une réaction pratiquement complète) l'énergie ε' libérée sous forme cinétique au moment de la dissociation pourra être grande.

II. On peut imaginer que la molécule d'addition est critique seulement par rapport à l'un des deux groupes qui sont capables de la former par association (*fig.* 5, IIa). Ce n'est pas là une

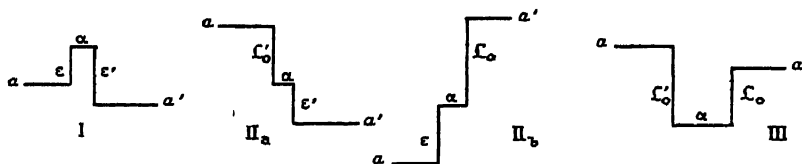



Fig 5

hypothèse artificielle, faite pour épuiser tout ce qui *a priori* est imaginable; on conçoit par exemple que, au cas de molécules actives a chargées ou polarisées électriquement, des attractions électriques interviennent pour précipiter ces molécules les unes sur les autres, et déterminer une association avec perte d'énergie potentielle qui peut ne pas se retrouver toute dans l'énergie intérieure de la molécule d'addition.

Soit donc α formée avec diminution d'énergie interne, et par suite avec expulsion d'un quantum $\mathcal{L}_0$ de radiation ou d'énergie cinétique [1]. La dissociation ultérieure en molécules a' se fera comme précédemment avec perte d'énergie ε' retrouvée sous forme cinétique.

Inversement la molécule d'addition peut se former à partir des a avec appoint ε d'énergie (prise à l'énergie cinétique des a), mais exiger (avec une sensibilité m_0) un quantum $\mathcal{L}_0$ (*fig.* 5, II *b*). Si la molécule α est peu stable (cas correspondant à une concentration négligeable du composé d'addition), le quantum $\mathcal{L}_0$ sera petit.

III. Enfin il reste seulement à imaginer que la molécule d'addition se forme avec expulsion d'un quantum d'énergie à partir des a et aussi à partir des a' (*fig.* 5, III). Je présume que c'est le cas le plus fréquent.

On voit qu'alors, au cours de la réaction $a\ a'$, il y a d'abord, au moment de l'association des a, expulsion d'un quantum $\mathcal{L}'_0$ (lumineux si le milieu est raréfié), puis absorption d'un autre quantum $\mathcal{L}_0$ au moment de la dissociation en a'.

L'action de la lumière sur la molécule d'addition se produira pour deux fréquences ν_0 et ν'_0, correspondant à la dissociation en a ou à la dissociation en a', selon deux sensibilités S_0 et S'_0.

La molécule d'addition étant ici à formation exothermique aura une stabilité notable, et une concentration qui deviendra d'autant plus appréciable que $\mathcal{L}_0$ et $\mathcal{L}'_0$ seront plus grands et que la température sera plus basse. En fait, des composés fugitifs d'addition ont pu être mis en évidence en de nombreuses réactions bimoléculaires (telle l'éthérification).

Nous voyons, après cet examen des divers cas imaginables, que le passage par la molécule d'addition, caractéristique de la réaction plurimoléculaire, ne peut rayonner de lumière qu'au moment de l'association, et ne peut en absorber qu'au moment de la dissociation.

25. Suites continues de fréquences actives. — Si une radiation

---

[1] Au moins aux grandes raréfactions ce sera un quantum de radiation.

peut déterminer la dissociation d'une molécule complexe avec projection des molécules alors formées, il est bien probable que toute une série continue de fréquences pourront exercer une action analogue.

Dans une telle dissociation, nous passons en définitive d'un état stationnaire réalisé par la molécule complexe α à un autre état stationnaire, également non rayonnant, constitué par les molécules projetées avec certaines vitesses uniformes.

Il est difficile de ne pas aussi bien considérer comme un autre état également stationnaire les mêmes molécules animées d'autres vitesses. Et comme une vitesse de translation est susceptible de variations continues [1], cela fait toute une série continue de métamorphoses imaginables entre la molécule α et les molécules résultant de sa dissociation. Si nous désignons par ν_0 la fréquence du quantum qui séparerait ces molécules avec des vitesses nulles, toute fréquence supérieure à ν_0 pourrait être active. La sensibilité de la molécule α à chacune de ces fréquences décroîtra peut-être à partir de ν_0 et en tout cas finira toujours par décroître et tendre vers zéro [2].

26. Retour à l'équation d'Arrhénius. — L'analyse de la réaction plurimoléculaire en ses étapes nécessaires permet de compléter le raisonnement par lequel nous avons obtenu la loi d'Arrhénius (n^{os} 4 et 5)

Nous avions vu que la vitesse de réaction $A \rightarrow A'$ est de la forme

$$k\,\gamma_1^{n_1}\gamma_2^{n_2}\ldots = k\,B\,e^{-\frac{W}{RT}}\,c_1^{n_1}c_2^{n_2}\ldots,$$

(1) Ce qui n'est pas vrai pour les vitesses de rotation, qui s'accroissent par quanta discontinus, comme il ressort de l'étude des chaleurs spécifiques des gaz (H^2 ou NH^3 à basses températures ont la chaleur spécifique 3 des gaz monoatomiques) (Nernst et Eucken).

(2) Nous en avons sans doute l'exemple le plus simple dans ces bandes continues d'absorption, à bord net du côté du rouge, que l'on observe dans les gaz. Spécialement on peut penser à cette bande d'absorption de l'hydrogène qui commence brusquement pour la fréquence limite de la série de Balmer, puis décroît et tend vers zéro quand la fréquence croît, bande où chaque fréquence correspond probablement à l'arrachement et à l'expulsion d'un électron qui se trouvait sur la deuxième orbite stationnaire de Bohr.

On sait que de semblables bandes continues d'absorption, pour les rayons X, ont pour tête la fréquence au-dessus de laquelle les rayons X caractéristiques sont excités.

le coefficient i exprimant la probabilité pour que là où des molécules critiques a se sont rassemblées par hasard, ce soient des molécules a' critiques qui se séparent.

Or cette probabilité dépend : d'abord de la probabilité de formation de la molécule α d'addition après rassemblement, et ensuite des probabilités suivant lesquelles cette molécule α peut, soit se dissocier en restituant le système a, soit se dissocier en donnant le système a'. Le coefficient i doit donc pour cette triple raison dépendre de l'agitation moléculaire et du rayonnement, donc de la température.

La discussion peut se faire sans difficulté, pour les divers genres de passage par la molécule d'addition (n° **24**). Mais les fonctions assez compliquées de la température qu'elle conduit à prévoir ne présentent, dans l'état actuel des mesures, d'autre intérêt que d'être beaucoup moins rapidement variables avec la température que n'est le terme $e^{-\frac{W}{RT}}$ d'Arrhénius. En sorte que nous pouvons maintenir, pour le coefficient de vitesse, notre équation d'Arrhénius

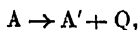
$$k = J e^{-\frac{W}{RT}}$$

en y regardant le facteur J comme relativement peu sensible à la température, ce dont nous n'étions pas assurés jusqu'ici.

27. Équation générale de la réaction chimique. — Les équations chimiques auxquelles nous sommes habitués, du genre

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n'_1 A'_1 + \ldots,$$

expriment que les masses, et de façon plus précise que les atomes de chaque sorte, subsistent après la réaction. Mais une telle équation n'exprime rien sur l'énergétique de cette réaction. Un progrès déjà s'est marqué, avec les équations de la Thermochimie, du genre

$$A \to A' + Q,$$

où Q désigne la « chaleur de réaction », ou plutôt la perte d'énergie interne d'une matière qui était A et qui est devenue A'.

Nous pouvons aller plus loin dans ce sens et de façon générale mettre en évidence les divers quanta d'énergie qui sont rayonnés

ou absorbés au cours des métamorphoses moléculaires dont se compose en définitive la réaction.

Considérons la réaction plurimoléculaire la plus générale. Elle implique d'abord activation de l'unité moléculaire

$$(n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots)$$

avec absorption, pour les diverses molécules séparément activées, de quanta lumineux (ou cinétiques) dont la somme sera

$$\mathfrak{L} = n_1 H\nu_1 + n_2 H\nu_2 + \ldots.$$

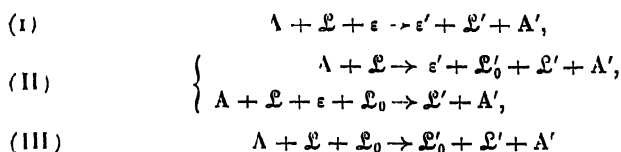
Puis il y a formation d'une molécule a d'addition, et dissociation de cette molécule intermédiaire en molécule a', selon l'un des types énumérés au nº 24. Enfin ces molécules a' se métamorphosent en molécules ordinaires A' avec expulsion de quanta lumineux ou cinétiques ayant pour somme

$$\mathfrak{L}' = n'_1 H\nu'_1 + n'_2 H\nu'_2 + \ldots$$

En définitive, la réaction sera représentée par l'une des équations suivantes :

$$\text{(I)} \qquad A + \mathfrak{L} + \varepsilon \rightarrow \varepsilon' + \mathfrak{L}' + A',$$

$$\text{(II)} \qquad \left\{ \begin{array}{l} A + \mathfrak{L} \rightarrow \varepsilon' + \mathfrak{L}'_0 + \mathfrak{L}' + A', \\ A + \mathfrak{L} + \varepsilon + \mathfrak{L}_0 \rightarrow \mathfrak{L}' + A', \end{array} \right.$$

$$\text{(III)} \qquad A + \mathfrak{L} + \mathfrak{L}_0 \rightarrow \mathfrak{L}'_0 + \mathfrak{L}' + A'$$

Par exemple la troisième de ces équations, complètement développée, s'écrirait.

$$n_1(A_1 + H\nu_1) + n_2(A_2 + H\nu_2) + \ldots + z + H\nu_0 \rightarrow n'_1(A'_1 + H\nu'_1) +$$

On remarquera que si la réaction est de l'un des types faisant intervenir $\mathfrak{L}_0$ ou $\mathfrak{L}'_0$, cela exige que le mélange des composés A et A' absorbe des lumières qui ne sont en général absorbées par aucun des constituants A et A' pris séparément.

Je présume que les considérations précédentes sont valables même pour la chimie nucléaire, c'est-à-dire pour les formations d'atomes lourds à partir d'atomes plus légers, avec éventuellement, après approche suffisante de noyaux positifs lancés l'un vers avec l'énergie ε, formation d'atomes radioactifs et d'addition inter-

médiaires entre les atomes légers et les atomes les plus stables, d'énergie interne minimum.

Nous venons de voir comment la théorie radiochimique peut se développer de façon rationnelle, et quelles présomptions peuvent être déjà recueillies en sa faveur. Mais une théorie n'a de valeur réelle que si elle guide la recherche et fait découvrir de nouveaux faits généraux, au contact desquels elle se transforme et s'enrichit. Les pages qui vont suivre résument quelques essais faits dans ce sens.

IV.

INDUCTION MOLÉCULAIRE.

28. **Activations et désactivations.** — Pour étudier expérimentalement les réactions en se laissant guider par la théorie radiochimique, il suffirait d'étudier les réactions essentielles élémentaires, activations et régénérations, associations et dissociations, que nous venons de distinguer.

En premier lieu il s'indique d'étudier expérimentalement les réactions élémentaires d'Arrhénius, *activation* et *régénération* d'une molécule ordinaire (ou désactivation d'une critique) :

$$A \rightarrow a \rightarrow A.$$

La régénération, en milieu gazeux dilué tout au moins, émet un quantum de lumière (monochromatique). Plus généralement, si deux ou plusieurs états critiques sont possibles et que l'état critique d'énergie supérieure ait été réalisé, la régénération pourra se faire soit directement, soit par étapes, et plusieurs lumières monochromatiques pourront être émises.

La lumière simple (ou complexe) ainsi émise dans la régénération (ou dans les étapes de la régénération) ne se distinguera d'ailleurs pas, puisqu'il y a équilibre statistique, dans le rayonnement général présent qui doit toujours vérifier la loi de répartition de Planck. Et l'on peut se demander comment nous aurons des renseignements sur les réactions élémentaires considérées, qui ne se traduisent par aucun changement apparent à notre échelle. Nous allons pourtant y réussir en cessant d'opérer dans

ce qu'on appelle l'obscurité, c'est-à-dire en cessant d'opérer au sein d'un rayonnement isotherme

29. **Fluorescence.** — Sans laisser la température s'élever appréciablement, éclairons fortement par l'extérieur avec la lumière activante. Le nombre des activations (qui pouvait être insignifiant si la température était faible) va se trouver colossalement augmenté ; le nombre des régénérations va l'être dans le même rapport, et une lumière d'intensité notable va être réémise en tous sens par le corps sensible éclairé.

C'est bien le caractère essentiel de la *fluorescence*, telle qu'on peut l'observer en milieu gazeux très dilué sur la vapeur d'iode ou la vapeur de sodium.

Si nous n'avons plus affaire avec un milieu gazeux mais avec une solution, il n'est plus évident que toute régénération émettra de la lumière (en fait nous verrons que l'énergie libérée peut se retrouver sous forme d'énergie cinétique communiquée à des molécules voisines), mais il y aura probablement encore lumière réémise au moins par certaines régénérations, lumière qui sera encore une fluorescence.

C'est ainsi qu'il faut expliquer, à ce que je crois, les fluorescences observées sur des liquides ou des solides, qui nous révèlent, dans cette conception, la régénération de molécules que la lumière excitatrice avait rendues actives Tel est le cas pour la lumière verte qu'émet en tous sens une solution de fluorescéine traversée par un rayon de lumière blanche.

Les fluorescences émises par les solides ou les liquides se résolvent au spectroscope en bandes et non en raies. Nous ne regarderons pas cette complication comme essentielle. Du fait qu'une molécule est au voisinage d'autres molécules, la répartition stationnaire de la matière qui la constitue doit être modifiée (peut-être par effet Zeeman ou Stark). Il doit donc, selon les positions accidentelles des molécules voisines, exister toute une gamme continue d'états stationnaires réalisés individuellement par telle ou telle molécule sensible, et de même toute une gamme d'états stationnaires critiques; les régénérations se produisant entre l'un de ces états critiques et l'un de ces états ordinaires donneront toute une suite de lumières monochromatiques, mais très voisines et formant

dans l'ensemble une bande. Ainsi chaque régénération qui donnerait au spectroscope une raie dans l'état gazeux donnera ici une bande.

30. Règle de Stokes. — Une difficulté d'autre genre correspond à cette « Règle de Stokes », d'après laquelle une bande de fluorescence se trouve, en gros, déplacée dans le sens des faibles fréquences par rapport à la bande excitatrice.

A vrai dire cette différence est faible : bandes excitantes et excitées non seulement sont contiguës, mais empiètent franchement l'une sur l'autre, et leurs maxima correspondent à des longueurs d'onde voisines. Par exemple, pour le bleu de méthylène dissous dans la glycérine, l'œil estime, avec un spectroscope ordinaire, que la bande d'absorption a son maximum à $0^{\mu},665$, et que la bande de fluorescence a le sien à $0^{\mu},675$, de même les les maxima d'excitation et d'absorption sont pour la fluorescéine distants de $0^{\mu},02$. Et c'est l'ordre de grandeur général pour la différence.

Mais enfin une différence subsiste qui reste à expliquer . on peut admettre que, après formation de la molécule critique, un réarrangement des molécules du solvant (peut-être par changement dans l'attraction diélectrique) autour de la molécule se produit, avec une perte d'énergie qui ne se retrouvera plus au moment de la régénération (Francis Perrin).

Une étude expérimentale plus analysée de la fluorescence va nous conduire à des conséquences qui semblent importantes ([1]).

31 Fluorescence et intensité d'excitation sont proportionnelles. — Pour une solution donnée, la fluorescence, qui est nulle dans l'obscurité, doit au moins commencer par grandir avec l'intensité de la lumière excitatrice. De fait, elle lui est exactement proportionnelle, comme l'a montré Knoblauch qui a fait varier l'intensité dans le rapport de 1 à 6000.

Cette loi se comprend bien du point de vue où nous sommes placés : nous avons admis (n° 12) que la natalité des molécules actives, donc le nombre (nécessairement égal, en régime permanent)

([1]) Voir *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 469, 612, et 665, t. 178, 1924, p. 1401, 1978 et 2252.

des régénérations, varie proportionnellement à l'intensité de la lumière excitatrice. Cette loi doit subsister (peut-être avec un coefficient de proportionnalité propre à chaque solution) pour toute solution donnée. Enfin parmi les régénérations, dans cette solution, celles qui émettent de la lumière seront aussi en nombre proportionnel au nombre total des régénérations, donc proportionnel à l'intensité de la lumière excitatrice. Ainsi la loi de Knoblauch donne une vérification de l'une des propositions (m égal à $s\mathfrak{I}_\nu$) sur lesquelles se fonde la justification de la loi de Planck (n° **12**).

32 La concentration optimum — Pour une lumière excitatrice donnée, la fluorescence, évidemment nulle quand il n'y a pas de corps fluorescent, doit au moins commencer par grandir avec la concentration de ce corps. Mais cette fois l'influence ne se réduit pas à une simple proportionnalité.

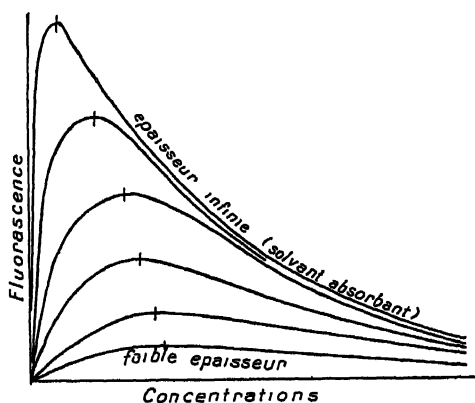



Fig 6.

On sait en effet depuis longtemps que les solutions fluorescentes ne le sont pas forcément davantage quand elles sont plus concentrées. En fait, si la concentration augmente sans cesse à partir de zéro, la fluorescence augmente d'abord, mais de moins en moins vite, passe par un maximum pour une *concentration optimum*, puis décroît souvent jusqu'à s'annuler ([1]). C'est ainsi que, dans le

([1]) Ce phénomène, découvert par Stokes, se retrouve pour les phosphorescences excitées par les rayons cathodiques (Lecoq de Boisbaudran, G Urbain).

même rayonnement excitateur, une solution au dix-millième de « bleu fluorescent » manifestera une brillante fluorescence rouge, alors qu'une solution au vingtième restera obscure.

Un examen plus attentif montre que la concentration optimum dépend de l'épaisseur offerte aux rayons excitateurs ([1]). Supposons la solution dans une cuve à faces parallèles éclairée normalement à ces faces; si elle n'absorbe pas toute la lumière excitatrice, les dernières couches traversées étant encore lumineuses, la quantité de lumière émise changera si l'épaisseur change, et l'on conçoit que la concentration qui donne l'émission maximum puisse changer.

Cette concentration optimum change en effet, augmentant quand l'épaisseur diminue, et paraît tendre vers une limite (quelques millièmes pour l'uranine) quand cette épaisseur (devenue inférieure au micron) tend vers zéro. (En même temps, la valeur de l'émission maximum décroît, et tend vers zéro.) Si au contraire l'épaisseur grandit indéfiniment, la concentration optimum diminue (quelques cent-millièmes pour l'uranine, quand l'épaisseur est de l'ordre du centimètre), et pourrait s'abaisser au-dessous de toute valeur fixée, si le solvant était parfaitement transparent. La luminosité d'une solution d'épaisseur « infinie » décroît en ce cas sans cesse, à partir d'une valeur finie ([2]), lorsque la concentration grandit. Mais cette concentration optimum aura une valeur minimum définie dans le cas d'un solvant qui absorbe la radiation excitatrice ([3]) ou la lumière émise. Propriétés qu'exprime le schéma ci-dessus : à chaque épaisseur correspond une *courbe de fluorescence*, et cette courbe s'affaisse à mesure que l'épaisseur décroît.

La faible luminosité des solutions concentrées ne tient pas au reste à ce qu'elles absorbent beaucoup de lumière, comme on le voit aisément en discutant l'influence du pouvoir absorbant.

Considérons dans la solution un volume assez petit (et assez ramassé) pour que l'intensité $\mathcal{J}$ de la lumière excitatrice y soit pra-

---

([1]) J. PERRIN, *Fluorescence* (*Ann. de Phys.*, 1918).

([2]) C'est ce qu'a vérifié, sous ma direction, M. Lépine (*Diplôme d'études*, Paris, n° 171, 1914).

([3]) C'est évidemment le cas lorsque l'excitation est produite par des rayons cathodiques.

tiquement uniforme. La lumière qu'émet la masse dm dissoute dans ce volume est alors proportionnelle à dm, et d'autre part (Knoblauch) proportionnelle à $\mathfrak{J}$; elle a donc la forme

$$\mathfrak{J}\,\Phi\,dm$$

et le coefficient Φ mesure, dans le solvant donné, le *pouvoir fluorescent* de la substance dissoute de concentration c. On voit que c'est le rapport, à la lumière excitatrice, de la lumière émise par l'unité de masse (uniformément éclairée).

De façon plus précise, si l'on excite par une lumière « monochromatique » (ν, $\nu + d\nu$) et si l'on observe dans la fluorescence une autre couleur simple (ν', $\nu' + d\nu'$), la lumière émise par dm sera

$$\mathfrak{J}_\nu\, dm\, \Phi(c, \nu, \nu')\, d\nu\, d\nu',$$

Φ étant le pouvoir fluorescent, dans la couleur ν', du corps sensible de concentration c, excité par la couleur ν.

33. Le pouvoir fluorescent diminue quand la concentration augmente. — Ce pouvoir fluorescent peut se calculer, d'après l'eclat des solutions, en tenant compte de leur pouvoir absorbant.

Pour cela, supposons de nouveau la solution dans une cuve à faces parallèles, où pénètre normalement une lumière d'intensité $\mathfrak{J}$.

A la distance h de la face d'entrée, l'intensité est $\mathfrak{J}e^{-ah}$, a étant le coefficient d'absorption de cette lumière Le feuillet (h, $h + dh$) émet, pour la couleur choisie dans le spectre de fluorescence, une quantité de lumière qui, par définition de Φ, est à un facteur près $e^{-ah}\Phi c\, dh$, et la fraction de cette lumière qui sortira par la face d'entrée de la cuve, en sens inverse de la lumière excitatrice. sera, à un facteur près (b étant son coefficient d'absorption),

$$e^{-ah}\Phi c\, dh\, e^{-bh} = \Phi e^{-(a+b)h} c\, dh.$$

La somme F des quantités de lumière ainsi envoyées vers l'observateur, en sens inverse de la lumiere excitatrice, par une cuve d'épaisseur H, se calcule donc par une intégration immédiate, et, pour une solution d'épaisseur infinie, a l'expression simple

$$\Phi \frac{c}{a+b}.$$

Puisque, pour une telle solution dans un solvant transparent, la fluorescence décroît sans cesse quand la concentration grandit, c'est que cette expression décroît alors sans cesse.

Or le terme $\frac{c}{a+b}$ reste constant si du moins, comme l'affirme la *loi de Beer*, l'absorption par un feuillet de solution contenant une masse donnée de corps absorbant (par unité de surface) est indépendante de l'épaisseur du feuillet. Ainsi nous devons dire, tout compte tenu de l'absorption :

Le pouvoir fluorescent décroît sans cesse quand la concentration grandit.

Ce pouvoir fluorescent, proportionnel à l'éclat mesuré de la solution, décroît donc comme lui à partir d'une valeur finie Φ_0, qui est le pouvoir fluorescent limite relatif à une dilution infinie, et qui est pratiquement atteint pour des dilutions encore accessibles [1] (de l'ordre du cent-millième pour les corps fluorescents étudiés). Il a d'autre part été établi [2] que pour de telles dilutions le « rendement » de la fluorescence peut devenir presque égal à l'unité, c'est-à-dire que la solution disperse alors en lumière fluorescente pratiquement toute l'énergie qu'elle prélève sur le rayonnement excitateur.

34. Loi de Beer. — J'ai admis, dans ce qui précède, que la loi de Beer est au moins à peu près exacte. J'ai cru bon de m'en assurer, en divers solvants, pour les corps mêmes sur lesquels ont porté mes mesures. A cet effet, des cuves à faces planes d'épaisseur variée (depuis $\frac{1}{100}$ de millimètre jusqu'à 40^{mm}) étaient emplies de solution et interposées successivement sur un même faisceau lumineux dans un spectrophotomètre [3]. L'éosine et le bleu de méthylène ont été particulièrement étudiés, et vérifient bien la loi, par exemple une cuve d'éosine au $\frac{1}{50}$ sous l'épaisseur de 10 microns absorbe comme une cuve au $\frac{1}{5000}$ avec une épaisseur de 1^{mm}, et comme une cuve au $\frac{1}{200000}$ avec une épaisseur de 40^{mm}.

---

[1] LÉPINE, *Diplôme*, n° 171, Paris, 1914, et Francis PERRIN, *Comptes rendus*, 1924.

[2] WAWILOW, *Zeitschr f Phys*, t 22, 1924, p. 226.

[3] Spectrophotomètre Yvon, construit par Jobin.

Pour le bleu de méthylène, une complication (négligeable dans la glycérine), se produit dans l'eau : le corps dissous y est partiellement polymérisé (polymère hydraté caractérisé par une bande nouvelle d'absorption voisine, mais distincte, de la première) et la proportion de polymère croît rapidement avec la concentration [1].

Bref, la loi de Beer, correctement appliquée à la *même* substance, doit être regardée comme exacte, jusqu'à des concentrations pour lesquelles la solution devient pratiquement opaque.

35. **Propriétés moléculaires révélées par les lois de la fluorescence.** — L'ensemble de ces faits se comprend clairement dans notre théorie et de la seule manière qui suit :

1° La lumière excitatrice est absorbée dans la mesure où elle active les molécules du corps fluorescent;

2° Si ces molécules sont assez écartées les unes des autres, elles réémettent en se régénérant sous forme de lumière (comme elles feraient en milieu gazeux très dilué), l'énergie qu'elles avaient absorbée;

3° Puisque, selon la loi de Beer, elles absorbent de la même manière quand elles sont écartées ou rapprochées, c'est que la probabilité d'activation (ou la natalité des molécules critiques) n'est pas changée par le rapprochement;

4° Puisque le pouvoir fluorescent décroît sans cesse quand la concentration grandit, c'est que la libération d'énergie qui accompagne chaque régénération se fait alors de moins en moins souvent sous forme d'émission de lumière;

5° Enfin, puisque cette énergie ne se perd pas, elle se retrouve nécessairement sous forme d'énergie cinétique, et c'est ainsi que la lumière absorbée échauffe les solutions colorées *suffisamment concentrées*.

36. **Induction mutuelle entre molécules isochrones.** — Les deux dernières propositions, particulièrement, vont nous imposer des notions nouvelles :

---

(1) Mesures et discussions en collaboration avec Mlle Choucroun et Francis Perrin. Le corps apparu aux fortes concentrations serait du type $(Bl)_n H^2O$

D'abord, il n'y a pas à chercher dans le rapprochement augmenté entre molécules critiques l'explication de l'abaissement du pouvoir fluorescent par l'accroissement de concentration. Car il suffit de diminuer l'excitation, ce qui ne change pas le pouvoir fluorescent, mais diminue la concentration γ en molécules critiques, pour retrouver le même écartement moyen des molécules critiques. (En d'autres termes, la rencontre entre deux molécules critiques a une probabilité insignifiante.)

C'est donc le rapprochement augmenté entre molécules critiques et ordinaires qui augmente la probabilité de la régénération, et nous devons admettre que :

Lorsqu'une molécule ordinaire se trouve assez proche d'une molécule critique, elle peut catalyser sa régénération.

Une induction mutuelle, inconnue jusqu'à ce jour, est donc possible entre molécules ordinaires et critiques. Je pense qu'il y a là quelque chose d'analogue à une résonance, et qu'un mécanisme intérieur sensible à la même fréquence existe toujours dans deux états stationnaires qui peuvent s'engendrer l'un l'autre, et qui peuvent être ainsi appelés *isochrones*. Cette fréquence intérieure est celle de la lumière qui peut créer l'état critique ou catalyser sa destruction. Nous avons déjà fait une suggestion semblable à propos de l'action de la lumière [1].

Je ne sais pas entrer plus loin dans l'analyse de cette notion d'isochronisme : si l'on admettait l'électromagnétisme classique, on pourrait dire qu'il existe, dans la molécule critique, une oscillation électrique rayonnant très peu d'énergie, mais pouvant induire la vibration d'un oscillateur synchrone assez proche. En ce cas, une répulsion se produit, et l'énergie de vibration peut se transformer en énergie cinétique.

Dans l'idée générale de la correspondance imaginée par Bohr,

---

[1] En fait, c'est cette induction réciproque entre molécules critiques et ordinaires, révelée par l'optimum de fluorescence, qui m'a forcé à accepter une notion semblable pour la lumière et m'a expérimentalement ramené à admettre avec Einstein la catalyse des régénérations par la lumière (n° 12). De façon générale je pense que tout résultat obtenu pour une molécule ayant ν pour fréquence interne suggère une proposition analogue pour le quantum d'une lumière de même fréquence (photon), et réciproquement

entre la mécanique électromagnétique classique et celle des *quanta*, quelque chose peut subsister utilement de cette conception encore vague et permettre de discuter l'induction mutuelle effective. C'est pourquoi j'emploie ces termes d'induction et d'induction mutuelle déjà employés en électromagnétisme.

Je n'ai pu vérifier encore, mais je présume, que si deux corps, chimiquement différents, ont une même bande d'absorption excitant la fluorescence de l'un au moins de ces corps, l'addition du second dans la solution diminuera le pouvoir fluorescent du premier.

37. **Production directe de quanta cinétiques** — Au point où nous sommes, nous ne pouvons dire si une régénération catalysée libère toujours son énergie sous forme cinétique, ou si parfois (comme nous serons en fait conduits à l'admettre) elle la libère sous forme de lumière.

Mais, quand la concentration est assez grande pour que la fluorescence tombe à zéro, nous sommes bien sûrs que tout *quantum* est émis sous forme cinétique. Cette possibilité (facilitée par un isochronisme), de transformation directe du quantum libéré en quantum cinétique, sans passer par l'intermédiaire du rayonnement, semble tenir à des causes d'une extrême généralité. Nous la retrouvons à une autre échelle dans la profondeur même des atomes, avec un phénomène plus récemment découvert par Pierre Auger [1].

38. **Caractère du rapprochement qui permet l'induction inter-**

[1] Quand un rayon X ionise un atome, avec expulsion d'un électron profond (dessinant un rayon cathodique secondaire dont la longueur permet de dire s'il est arraché au niveau K), on s'attendrait à ce qu'il jaillisse du même atome un rayon X secondaire (radiation caractéristique K) provenant du remplacement de l'électron expulsé par un électron tombé d'un niveau supérieur (disons L), en fait le rendement en rayons X secondaires est souvent très faible (de Broglie), et ce qu'on *voit* jaillir du même atome (méthode de C.-T.-R. Wilson), c'est un nouveau rayon cathodique plus court que le premier, formé par un électron qui a, sans radiation intermédiaire, capté directement le quantum disponible. Électron arraché au niveau L, comme celui qui est retombé sur le niveau K, et qui se trouvait par suite en isochronisme avec lui. Puis deux nouveaux rayons cathodiques, beaucoup plus courts encore, marquent l'absorption directe des quanta libérés par la chute de deux électrons M aux places laissées libres sur le niveau L (Pierre AUGER, *Comptes rendus*, t. 180, 1925, p. 65).

moléculaire. — J'ai dit qu'une induction mutuelle est possible entre molécules isochrones suffisamment proches, celle dont l'énergie interne est le plus faible pouvant catalyser dans l'autre, par son voisinage, l'émission de l'énergie libérable.

On peut montrer que la distance moyenne d'induction mutuelle est extrêmement petite, mais que d'autre part la durée de l'approche efficace peut être très courte Il suffit pour cela d'observer et de discuter la différence des propriétés que liquides et solides présentent dans leur fluorescence.

D'abord, fait sur lequel M. Levaillant a attiré mon attention, certains cristaux sont beaucoup plus fluorescents que leurs solutions, alors que le rapprochement moyen entre molécules critiques et ordinaires ne peut qu'y être plus grand. Tels sont, parmi bien d'autres, l'anthracène, le phénanthrène, le sulfate d'uranyle.

Fallait-il supposer que, au-dessus d'une certaine concentration, le pouvoir fluorescent recommence à croître?

Cela n'est pas : j'ai pu constater que l'anthracène liquide ou le phénanthrène liquide, qui forment les limites vers lesquelles tendraient des solutions de plus en plus concentrées de ces deux corps, ne sont pratiquement pas fluorescents.

Par exemple, j'ai maintenu en équilibre (à la température de fusion de 99°) des cristaux de phénanthrène et du phénanthrène liquide, éclairés, dans une salle obscure pour l'œil, par de l'ultraviolet filtré au travers d'un verre Wood : Les cristaux étaient alors très lumineux (fluorescence indigo) et le liquide était presque obscur.

Fallait-il alors supposer que la structure cristalline (parallélisme et distribution périodique des molécules) favorise la fluorescence? Ou bien ce qui importe est-il que le corps est *solide*, et non pas qu'il est cristallisé?

Il suffisait, pour trancher la question, d'amener à l'état vitreux un corps fluorescent dans l'état cristallin, mais obscur dans l'état de liquide pur ou de solution concentrée, et de voir si la fluorescence apparaîtrait.

J'y suis arrivé par surfusion du phénanthrène, en pulvérisant du phénanthrène liquide avec un « vaporisateur » à vernis, de manière a projeter de minuscules gouttelettes sur une tôle noircie. J'observais ces gouttelettes avec un objectif grossissant 15 fois,

soit en éclairage ordinaire, soit sous la lumière ultraviolette. La plupart étaient cristallisées, avec l'aspect de porcelaine. Mais d'autres avaient l'aspect de billes de verre transparent et sans défaut, et se révélaient solides sous l'aiguille à dissection : or elles étaient aussi fluorescentes que les cristaux.

Dans le même ordre d'idées, et comme l'esculine en poudre est fluorescente, alors que ses solutions concentrées ne le sont pas, j'ai immergé dans l'air liquide ces solutions (alcalines) concentrées (10 et 20 pour 100) d'esculine dans la glycérine. Ces solutions, qui dans l'état liquide à la température ordinaire restent obscures sous l'ultraviolet, deviennent alors des verres transparents. Or ces verres prennent une fluorescence brillante sous l'éclairage ultraviolet [1].

De même, bien que le fluorescéinate de sodium (uranine) solide ne soit pas fluorescent, j'ai constaté que sa solution glycérique à 35 pour 100, complètement obscure à l'état liquide, donne dans l'air liquide un verre fluorescent La fluorescence est plus forte encore pour la solution à 10 pour 100 (qui est très peu fluorescente dans l'état liquide) [2].

On se rappellera, d'autre part, que le verre d'urane est fluorescent, comme les cristaux de nitrate d'urane.

Bref, pour une même distance moléculaire moyenne, des molécules qui s'empêchent réciproquement de luire dans l'état liquide peuvent reprendre leur pouvoir fluorescent dans l'état *solide*, que ce solide soit vitreux ou cristallisé

Or la seule différence paraît être que dans l'état solide les molé-

---

[1] Mais la teinte de la fluorescence, indigo pour l'esculine, vire au bleu turquoise pour les verres à l'esculine (les bandes du spectre d'émission paraissant changer d'importance relative) Un autre changement de teinte est à noter pour l'anthracène cristallisé « ordinaire » qui luit en vert à la température ordinaire, alors que dans l'air liquide il prend la fluorescence indigo que prend l'anthracène pur à toute température

Ajoutons que les verres fluorescents obtenus dans l'air liquide manifestent, quand leur illumination cesse, de faibles phosphorescences durables déjà signalées par Kowalsky et de couleurs bien différentes de celles de leurs fluorescences (jaune au lieu de bleu pour l'esculine et le phénanthrène, verte au lieu de rouge pour le bleu fluorescent, etc.)

[2] Pour les solutions très diluées, et comme je l'avais jadis constaté, l'intensité de la fluorescence est, comme on peut s'y attendre, la même pour les verres ou les liquides.

cules sont fixes ou à peu près fixes ([1]), tandis que dans l'état liquide elles se déplacent et tournoient rapidement, en sorte que toute molécule critique peut passer avant régénération spontanée *tout près* d'une molécule ordinaire isochrone.

Je pense que ces expériences nous donnent même davantage et montrent que *l'activation est localisée dans une région restreinte (groupement chimique) de la molécule sensible.* En effet, puisque, par exemple, phénanthrène vitreux et liquide ont presque même densité, une molécule critique n'est pas sensiblement plus proche des molécules ordinaires voisines dans le phénanthrène liquide que dans le phénanthrène vitreux. Mais l'orientation y change sans cesse et le groupement activé aura toujours le temps, dans les liquides, de passer tout près d'un groupement isochrone non activé, alors que dans le verre ce groupement, devenu immobile, pourra rester indéfiniment, si le hasard l'a placé ainsi, à une distance plus grande qu'un diamètre moléculaire de tout groupement isochrone ([2]).

Et l'on voit que cette faible distance de 1 diamètre moléculaire peut être assez grande pour empêcher l'influence d'un groupement isochrone sur la régénération avec émission de lumière.

39. Décroissance exponentielle du pouvoir fluorescent. — J'ai dit que le pouvoir fluorescent décroît continuellement, dans un solvant donné à température fixée, quand la concentration grandit, mais je n'ai pas dit selon quelle loi.

Cette loi, très simple, a été prévue théoriquement et vérifiée expérimentalement par Francis Perrin ([3]).

« Si, à l'instant où une molécule sensible absorbe un quantum de lumière, il se trouve à une distance r une molécule isochrone, la probabilité de réémission lumineuse par fluorescence doit être

([1]) Les cristaux qu'un abaissement de température *durcit* notablement paraissent devenir plus fluorescents de ce fait l'anthracène et le phénanthrène cristallisé deviennent plus fluorescents dans l'air liquide, au lieu que le naphtionate de sodium, déjà très dur à la température ordinaire, ne paraît pas changer.

([2]) En accord avec cette conception, le chlorhydrate et le sulfate de quinine cristallisés sont très fluorescents, mais le sulfate neutre (où deux groupements sensibles sont forcément voisins) ne l'est pas (Francis Perrin).

([3]) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1978.

en moyenne multipliée par un facteur $f(r)$, plus petit que 1 (car cette distance initiale r détermine les probabilités pour que les deux molécules se trouvent à des distances données l'une de l'autre aux instants ultérieurs). En admettant que les différentes molécules voisines agissent indépendamment les unes des autres, il est alors facile de calculer le facteur P par lequel il faut multiplier en moyenne la probabilité d'une réémission par fluorescence. Soit n le nombre moyen de molécules du corps fluorescent par unité de volume. La probabilité pour qu'il y ait à l'instant initial une de ces molécules dans une couche sphérique de rayon r et d'épaisseur dr est ([1]) $n4\pi r^2 dr$, et la probabilité pour qu'il n'y en ait aucune est $(1 - n4\pi r^2 dr)$; comme dans le premier cas, nous devons multiplier par $f(r)$, et dans le deuxième cas par 1, la probabilité d'une émission de fluorescence, nous devrons au total pour la couche considérée multiplier cette probabilité par

$$f(r)\, n4\pi r^2 dr + 1(1 - n4\pi r^2 dr) = 1 - n4\pi r^2 dr\,[1 - f(r)]$$

« En faisant le produit de toutes les expressions analogues pour les couches sphériques successives qui entourent la molécule considérée, on obtient comme probabilité P de réémission

$$P = e^{-n\int_0^\infty 4\pi r^2 [1-f(r)]\,dr}$$

« Or le pouvoir fluorescent Φ doit être égal à $P\Phi_0$, et, d'autre part, n est proportionnel à la concentration c. Il reste donc

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc},$$

k désignant une constante dépendant de la fonction inconnue $f(r)$.

« Donc, quel que soit le mécanisme de la protection, pourvu seulement qu'il y ait indépendance entre les actions des différentes molécules, et du moins tant que le volume du corps dissous reste petit par rapport au volume de la solution, on voit que :

« *Le pouvoir fluorescent doit décroître exponentiellement quand la concentration augmente.*

« Le coefficient k a une signification physique simple; si nous

---

([1]) En supposant que le volume des molécules dissoutes est petit par rapport au volume de la solution

considérons une cuve très mince contenant la solution fluorescente, son éclat sera proportionnel au produit de la concentration par le pouvoir fluorescent, c'est-à-dire à ce^{-kc}, et sera par suite maximum pour la concentration $c_m = \frac{1}{k}$. Le coefficient k est donc égal à l'inverse de la concentration qui est optimum pour une cuve infiniment mince. »

Les mesures ont été faites par la méthode dont j'avais indiqué le principe (n° 32), et qui consiste à observer et à exciter la fluorescence de la solution, placée dans une cuve, normalement à une même face plane, ce qui permet d'étudier une solution même très concentrée. Une précaution très utile a été de songer à observer la fluorescence à travers un écran coloré opaque à la lumière excitatrice, ce qui élimine toute lumière parasite et permet d'obtenir la précision maximum de la photométrie.

Deux cuves contenant, l'une une solution S de comparaison, l'autre une solution S′ de concentration variable, sont excitées perpendiculairement à la face d'entrée par deux faisceaux issus de la même source, et dont on peut faire varier indépendamment les intensités au moyen des couples N et N′ de nicols. On les observe normalement aux faces d'entrée en juxtaposant leurs images au moyen de miroirs M. La figure 7 donne idée du montage.

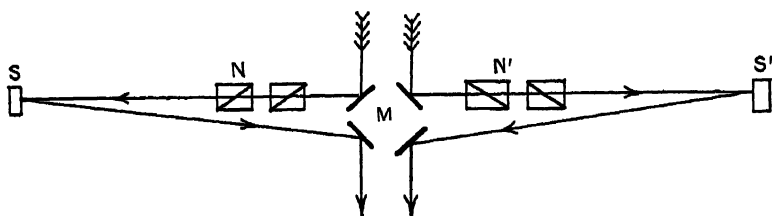



Fig 7

Les mesures ont très bien vérifié la loi de décroissance exponentielle, depuis les grandes dilutions jusqu'à des concentrations atteignant trois à quatre fois la concentration optimum c_m (le pouvoir fluorescent est alors réduit environ au trentième de sa valeur initiale). Elles ont donné pour les concentrations optima c_m les valeurs suivantes (en molécules-gramme par centimètre cube) :

Bleu fluorescent........	$0,52 \cdot 10^{-5}$
Bleu de méthylène nouveau	$0,84 \cdot 10^{-5}$
Éosine (solution alcaline) (1)..	$1,67 \cdot 10^{-5}$
Uranine (solution alcaline) (1)...	$1,28 \cdot 10^{-5}$
Sulfate acide de quinine.... ...	$15 \quad \cdot 10^{-5}$
Phénanthrène (dans benzine) . .	$300 \quad \cdot 10^{-5}$ (environ)

Chaque constante se rapporte à un solvant donné de température fixée. Quand nous passerons progressivement jusque dans l'état solide, par accroissement progressif de la *viscosité* (qui règle les déplacements des groupements isochrones portés par les molécules voisines) nous devrons à chaque instant constater une loi de même sorte, mais avec une exponentielle moins rapidement décroissante, de façon à retrouver le grand pouvoir fluorescent des solutions concentrées solides.

Et, en effet, les solutions de bleu fluorescent et d'éosine dans du glucose vitreux vérifient la loi précédente, avec des coefficients k respectivement 2,1 et 1,8 fois plus petits que pour les solutions liquides (2).

40 **Vie moyenne dans l'état critique.** — Nous venons de comprendre que la vie moyenne dans l'état critique se trouve diminuée par l'approche de molécules isochrones Mais nous ne savons rien encore sur l'ordre de grandeur de cette vie moyenne.

Un renseignement vient d'être donné par une théorie de Francis Perrin (3) sur la *fluorescence polarisée*, théorie qui se trouve en excellent accord expérimental avec de récentes mesures de Lewschin (4) sur le taux de polarisation de l'érythrosine en solution étendue dans divers alcools.

La lumière émise par une solution fluorescente est, en effet, dans le cas général, partiellement polarisée (5) dans le plan qui passe par le rayon activant et l'œil de l'observateur Cette polari-

(1) En solution neutre l'éosine, et surtout l'uranine, présente un écart important à la loi exponentielle, par suite sans doute d'une hydrolyse qui diminue la concentration effective en molécules fluorescentes

(2) Francis PERRIN, *Comptes rendus*, t 178, 1924, p. 2252

(3) *Comptes rendus*, t 180, 1925, p 581

(4) *Zeit. f. Phys*, t 26, 1924, p. 274

(5) WEIGERTT, *Verh. d D. Phys. Ges.*, t 23, 1920

sation, très faible pour les solutions aqueuses, et qui avait de ce fait échappé, devient notable dans les milieux visqueux.

Pour qu'il y ait polarisation, il faut que la direction du rayon excitateur, privilégiée pour les molécules qu'il active, n'ait pas cessé de l'être, lorsque ces molécules se régénèrent après une durée θ qui, en moyenne, est la vie moyenne critique. Par extension de la théorie d'Einstein sur le mouvement brownien de rotation [1], on voit que l'ordre de grandeur de la vie moyenne critique est de l'ordre de 10^{-8} seconde. La théorie quantitative donnée par l'auteur permettra des déterminations précises.

41. Fluorescences invisibles. — Il est, bien entendu, accidentel qu'une fluorescence tombe dans l'octave de la lumière visible. Mais les considérations qui précèdent vont s'appliquer à toute fluorescence, c'est-à-dire à toute activation ou régénération de molécules.

Ceci est particulièrement important, comme nous allons voir, en ce qui regarde la catalyse des régénérations par approche de molécules isochrones, dont il est raisonnable de penser qu'elle joue en un nombre immense de réactions.

Des fluorescences infrarouges n'ont pas, jusqu'à ce jour, été signalées, à coup sûr faute d'investigation systématique. Les fluorescences ultraviolettes décelées par photographie sont très nombreuses. De façon générale, il faut considérer comme des fluorescences les diverses raies des éléments, généralement excitées par chocs corpusculaires (équivalentes à certaines radiations), qui accompagnent probablement dans l'atome (ou pour le spectre des bandes dans les molécules) les passages d'états stationnaires (par oscillation ou rotation) en des états plus stables d'énergie moindre. Les rayons X, caractéristiques des atomes, se placent naturellement dans la série de ces fluorescences. Et nous avons vu s'étendre avec Pierre Auger pour l'intérieur de l'atome cette

---

[1] La composante A, par rapport à un axe fixe, de la rotation pendant le temps θ d'une molécule de rayon a, dans un milieu de viscosité ζ, est pour de petits angles

$$A^2 = \theta \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi a^3 \zeta}.$$

notion qu'un quantum peut être libéré sous forme d'énergie cinétique aussi bien que comme lumière

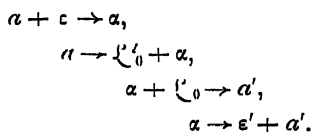
Enfin les réarrangements du noyau atomique lui-même s'accompagnent de l'émission, sous forme de rayons γ, de quanta de fréquence proportionnelle à l'énergie libérée. Ainsi les mêmes lois semblent valables pour l'émission ou l'absorption de la lumière dans un intervalle qui s'étend au moins sur vingt octaves, et qui, découvertes pour les structures relativement immenses des molécules, s'appliquent encore à celles des noyaux par ailleurs si lointaines et mystérieuses.

V.

RADIOCHIMIE.

42. Couleur des composés d'addition. Luminescences chimiques. — Nous venons, au moyen de la fluorescence, d'étudier l'activation et la régénération des molécules d'une espèce chimique donnée. Mais il n'y a réaction chimique, au sens ordinaire du mot, que s'il apparaît des molécules d'espèce nouvelle, ce qui exige (n° 24) la formation, puis la dissociation, d'une molécule intermédiaire d'addition.

Il serait désirable d'étudier, comme nous avons pu le faire pour l'activation et la régénération, les réactions élémentaires qui sont l'association et la dissociation, selon l'un des types :

$$a + \varepsilon \rightarrow \alpha,$$
$$a \rightarrow \mathfrak{Q}'_0 + \alpha,$$
$$\alpha + \mathfrak{Q}_0 \rightarrow a',$$
$$\alpha \rightarrow \varepsilon' + a'.$$

Nous avons vu que, si la réaction est pratiquement complète dans le sens AA', les vitesses communiquées aux molécules dans l'explosion de la molécule α (énergie cinétique ε') peuvent être importantes (c'est-à-dire notablement supérieures aux vitesses moléculaires moyennes à la température de l'expérience). La perception directe de ces projections est cependant peu espérable et l'échauffement du fluide en sera la seule conséquence observable.

Mais l'observation sera plus facile pour les métamorphoses qui s'accompagnent de l'absorption ou de l'émission de quanta $\mathfrak{Q}_0$ et $\mathfrak{Q}'_0$

qui peuvent être absorbés ou rayonnés sous forme de radiation.

Si la dissociation de la molécule α d'addition exige un appoint $\mathcal{E}_0$ d'énergie, cela veut dire qu'une bande d'absorption apparaît, par mélange des composants, qui n'existait pas dans le spectre de chacun des composants. Cette bande pourra tomber dans le spectre visible, c'est-à-dire qu'une coloration apparaîtra au moment du mélange, coloration qui sera appréciable dans la mesure où la concentration du composé d'addition sera notable (cas III du n° 24). En éclairant fortement par la lumière ainsi absorbée, on devra déplacer l'équilibre $A \rightleftarrows A'$ en faveur des corps A' et de façon générale accroître la vitesse AA'.

D'autre part l'association peut dégager une énergie notable $\mathcal{E}'_0$, sous forme de radiation si l'on opère en milieu gazeux dilué. Cette radiation pourra tomber dans le spectre visible. Ainsi peuvent s'expliquer pour une part les *luminescences* qui se produisent après mise en contact de réactifs, dans un milieu maintenu à température sensiblement constante. Une autre part de ces luminescences accompagnera la métamorphose en molécules ordinaires A' des molécules critiques a' formées par la dissociation de α.

L'induction moléculaire n'interviendra pratiquement guère pour diminuer ces luminescences, en raison de la petitesse des concentrations des molécules qui pourraient s'influencer.

43. Phosphorescence. — Nous avons vu que pour les fluorescences présentées par les corps organiques tels que l'éosine, la vie moyenne de la molécule critique est de l'ordre du cent-millionième de seconde.

Si, pour d'autres corps, la vie moyenne de la molécule critique atteignait une durée notable, nous verrions se prolonger la fluorescence pendant un temps notable (de l'ordre de cette durée), après que la lumière excitatrice aurait cessé d'agir.

Or il existe des corps qui, excités par une radiation appropriée (lumière visible ou ultraviolette, ou rayons X, ou rayons corpusculaires équivalents, spécialement rayons cathodiques), continuent en effet à luire quand cette illumination cesse, avec un éclat qui décroît mais reste appréciable pendant un temps qui peut atteindre plusieurs heures.

Ce sont les corps que l'on appelle phosphorescents, dont les

écailles d'huîtres calcinées donnent un ancien exemple, et qui sont de façon générale des solutions solides [1] de certains « phosphorogènes » (sulfures transparents contenant des traces de cuivre ou de manganèse, chaux calcinée avec quelques millièmes de terres rares, etc.).

Les caractères de ces phosphorescences sont bien pour une part ceux qu'on attendrait de fluorescences à longue vie moyenne : la règle de Stokes se retrouve; l'éclat paraît proportionnel à l'intensité de la lumière excitatrice; enfin, pour une épaisseur donnée, quand la concentration en phosphorogène augmente, cet éclat grandit d'abord, passe par un maximum pour une concentration optimum (Lecoq de Boisbaudran; G. Urbain), puis décroît et tend vers zéro.

Mais une différence de nature, à ce que je crois non signalée, est révélée par l'action de la température, et sépare de façon essentielle fluorescences et phosphorescences.

44. La phosphorescence n'est pas une fluorescence à longue période. — Pour une fluorescence, après que l'excitation a cessé, il ne se produit plus de nouvelles molécules critiques, et celles qui existent régénèrent successivement les molécules ordinaires. L'éclat, proportionnel à la vitesse de cette régénération, est donc (nos 12 à 15) proportionnel à

$$(\mu_1 + \sigma \vartheta_\nu)\gamma \quad \text{ou à} \quad (C\nu^3 + \vartheta_\nu)\gamma,$$

en désignant par γ la concentration en molécules critiques, sur laquelle la température n'a pas d'action, et par ϑ_ν l'intensité que possède la lumière excitatrice dans le rayonnement isotherme où baigne le corps à partir du moment où l'excitation extérieure est supprimée.

La température ne peut donc agir sur l'éclat que par ce terme ϑ_ν, lequel reste négligeable au voisinage de la température ordinaire pour une fréquence ν de lumière visible (ϑ_ν reste alors colossalement petit vis-à-vis de $C\nu^3$).

---

[1] Francis Perrin a cependant constaté, grâce au phosphoroscope de Ed Becquerel, en milieu liquide (mélanges de glycérine et d'eau), des phosphorescences dont la persistance peut atteindre le centième de seconde, et qui sont au reste d'autant moins durables que la viscosité est plus faible (*Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 2252).

Ainsi la température serait pratiquement sans action sur l'éclat d'un corps fluorescent à longue vie moyenne.

Or on sait depuis longtemps qu'au contraire la phosphorescence est extrêmement sensible à de faibles variations de température. Tel écran au sulfure qui à la température ordinaire luisait faiblement, s'avive dès qu'on le touche avec les doigts, et devient presque éblouissant dans l'eau bouillante; au contraire il s'éteint complètement dans de l'eau glacée. De même, beaucoup de minéraux, tels que le spath fluor, obscurs à la température ordinaire, jettent pendant quelques instants des feux de coloration variée quand on les échauffe vers 200°, et révèlent ainsi des modifications accumulées durant des millénaires sous l'action de faibles rayonnements très pénétrants. C'est le phénomène bien connu de la *thermoluminescence*.

Des mesures précises sont désirables; quelques mesures préliminaires que j'ai faites sur des écrans de sulfure de zinc au cuivre [1] sont compatibles avec une loi exponentielle du type donné par Arrhénius, une élévation brusque de 10° multipliant environ par 3 l'éclat observé [2]. Bien entendu, l'éclat décroît d'autant plus vite qu'il est d'abord rendu plus vif. Ainsi, la « fréquence totale apparente » (n° 17) correspond ici à peu près au premier infrarouge.

45. Mecanisme de la phosphorescence. — On tient compte de ces divers caractères en imaginant la succession des métamorphoses que voici :

D'abord, la matière phosphorescente est fluorescente au sens propre du mot; c'est-à-dire que pendant l'excitation même une fluorescence est émise, fait observé par divers auteurs [3], fluorescence qui, par suite de l'induction moléculaire, sera faible en milieu concentré.

Mais il faut admettre que, parmi les molécules amenées dans

(1) Obligeamment donnés par M. Guntz

(2) Pellicules phosphorescentes brusquement plongées dans deux masses d'eau à 20° et 30°; éclats initiaux comparés au travers de couples de nicols par un dispositif photométrique ordinaire.

(3) Notamment Guntz; cette fluorescence est un peu plus « aiguë » que la phosphorescence qui suit (F. Perrin).

l'état critique, il y en a qui s'engagent, grâce à la matière diluante, dans un complexe intermédiaire α, ce qui est une véritable reaction chimique ([1]). Par exemple toute molécule critique aurait 1 chance sur 10 d'échapper ainsi à la régénération directe. Peu à peu, et comme toute molécule une fois régénérée redevient bientôt critique, toutes les molécules sensibles disparaîtraient pour s'engager dans le corps α d'addition ([2]) En fait, comme la réaction inverse doit être possible, nous atteindrons, pour chaque illumination donnée, un régime permanent où à chaque instant il se produira et se dissociera autant de complexes α.

Cessons l'illumination; la réaction inverse continue à se produire, c'est-à-dire que des molécules α se dissocient en libérant des molécules critiques, qui pour la plus forte part redeviennent aussitôt des molécules ordinaires de phosphorogène avec émission de lumière (si la concentration en phosphorogène est assez faible pour que l'induction moléculaire intervienne peu). Cette lumière est la phosphorescence. Tout se passe comme si nous avions une *fluorescence retardée.*

Il est enfin évident que si nous élevons la température du corps impressionné, nous accroîtrons selon la loi d'Arrhénius la vitesse de dissociation du complexe α, donc, selon la même loi, l'éclat de la phosphorescence.

J'imagine que le même mécanisme intervient dans la formation et la disparition de l'image latente photographique ([3]).

Je rappelle enfin l'action des rayons « régénérateurs » que l'on met en évidence (Ed. Becquerel) en formant l'image d'un spectre réel sur un écran phosphorescent préalablement insolé ou sur une plaque photographique impressionnée. On sait qu'alors l'infrarouge, et même le visible jusqu'au bord de la partie excitatrice du spectre, font disparaître la modification produite sur

---

([1]) Réaction chimique dépendant du diluant, à déterminer dans chaque cas (voir Job, *Comptes rendus*, 1923, et Maurice Curie, *Thèse*, 1923).

([2]) C'est, je pense, ce qui se produit quand du verre soumis aux rayons cathodiques noircit progressivement, en devenant de moins en moins fluorescent. Un tel verre « fatigué » se regénère, comme on sait, avec thermoluminescence, quand on le chauffe vers 200°

([3]) Phénomene déjà comparé par S Allen à celui de la phosphorescence (*Photoelectricity*, p. 206) (destruction de l'image latente par échauflement)

l'écran irradié, et régénèrent le phosphorogène dans son état ordinaire. On voit que la fréquence de ces rayons régénérateurs se trouve du même ordre que la fréquence totale apparente prévue d'après la loi d'Arrhénius.

D'autres propriétés des corps phosphorescents restent à comprendre, qui semblent liées à leur état solide. Notamment la disparition du pouvoir phosphorescent par écrasement, avec régénération par calcination.

Nous allons retrouver un objet d'étude plus simple, en étudiant la chimie des corps fluorescents organiques dans l'état dissous.

46. Activité chimique des corps fluorescents excités par la lumière. — Dire qu'une fluorescence est visible, c'est fixer entre 40000 et 80000 calories par molécule-gramme, le quantum Hν libéré pendant la régénération que cette fluorescence signale. Cela suppose une énergie d'activation égale (de l'ordre de 60000 calories).

L'énergie interne de la molécule critique d'un de ces corps est donc beaucoup plus elevée que celle de la molécule ordinaire; de ce fait, les possibilités de réaction doivent être grandes.

En effet, lorsque j'ai commencé à étudier la fluorescence des corps organiques ([1]), observant au microscope la lumière émise par une solution fluorescente violemment éclairée (dispositif d'ultramicroscope, tel qu'aucun rayon direct ne pénétrait dans l'œil), j'ai invariablement constaté la disparition progressive du corps fluorescent, au point que j'avais d'abord supposé ([2]) que toute fluorescence révélait une réaction chimique avec destruction du corps fluorescent.

J'ai heureusement été conduit à transformer cette hypothèse (ainsi qu'on l'a vu plus haut) sous la pression de faits qui m'ont été signalés ou qui ont été découverts par M. Levaillant, alors préparateur dans mon laboratoire, et qui avait bien voulu entreprendre une étude chimique précise des destructions ainsi opérées par la lumière.

D'abord, M. Wurmser a trouvé que, dans l'acétone privée d'air, la chlorophylle reste indéfiniment fluorescente à la lumière, sans

([1]) 1914, travail publié en 1918 (*Ann. de Phys.*).

([2]) Comme Mme Curie l'avait fait, pour d'autres raisons (*Traité de radioactivité*).

du tout se détruire. (¹) Et M. Levaillant a observé de même que la fluorescéine ne se détruit dans l'eau à la lumière que grâce à l'oxygène dissous; dans l'eau privée d'air elle luit indéfiniment sous l'action de la lumière. De même encore Mac Lennan a indépendamment constaté que dans l'eau privée d'air l'esculine reste indéfiniment fluorescente (²).

Tous ces faits montrent bien que l'activation et la régénération peuvent se succéder indéfiniment quand la molécule critique n'entre pas en réaction.

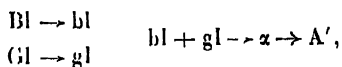
Mais, en général, le corps fluorescent illuminé réagit sur le milieu où il est dissous. Par exemple, l'uranine qui est détruite par oxydation dans l'eau en présence d'oxygène se décolore par hydrogénation dans la glycérine en formant un leucodérivé à partir duquel l'oxygène de l'air peut régénérer l'uranine (Levaillant).

Lazareff avait constaté depuis longtemps des faits analogues pour le bleu de méthylène dissous dans la glycérine

De façon générale, Levaillant a vu (³) que, dans tout alcool, les fluorescéines (uranine, éosine, etc.), les thiazines (bleu de méthylène, bleu de méthylène nouveau, etc.), les oxazines (bleu de Meldola, bleu fluorescent), bref beaucoup de corps fluorescents se décolorent par réaction sur l'alcool, donnant un leucodérivé avec probablement une aldehyde ou une cétone. (La réaction inverse, rapide dans l'alcool ordinaire, ne se produit généralement pas de façon appréciable)

Ce sont les réactions de ce type que nous allons étudier plus en détail.

47. Action de la temperature sur une reaction photochimique. — Considérons, par exemple la réaction chimique du bleu de méthylène Bl sur la glycérine Gl sous l'action de la lumiere rouge qui rend fluorescent le bleu de méthylène. Cette réaction probablement bimoléculaire va se décomposer (n° 24) selon les équations

$$\begin{matrix} \mathrm{Bl} \rightarrow \mathrm{bl} \\ \mathrm{Gl} \rightarrow \mathrm{gl} \end{matrix} \qquad \mathrm{bl} + \mathrm{gl} \dashrightarrow \alpha \rightarrow \mathrm{A}',$$

(¹) *Annales de Biologie*, I, 1911

(²) Mac Lennan et Miss F. M Calf, *Proceedings*, vol 102, 1922.

(³) *Comptes rendus*, t 177, 1923, p 398

où figurent les molécules critiques bl, gl, α, ainsi que les produits finaux A′; et la vitesse de décoloration va être proportionnelle au produit des concentrations γ_1 et γ_2 en bleu critique et glycérine critique, le coefficient de proportionnalité i étant peu sensible à la température (n° 26).

Aucune molécule critique de bleu, puisqu'elle exige pour sa formation un quantum rouge, ne peut être produite à la température ordinaire en l'absence de lumière extérieure (n° 22); si donc $\mathfrak{I}$ est l'intensité de cette lumière, la concentration γ_1 est (n° 12)

$$\gamma_1 = s_1 \mathfrak{I} \theta_1 c_1,$$

s_1 étant la sensibilité du bleu de méthylène à la lumière, c_1 sa concentration (connue) et θ_1 sa vie critique moyenne dans la solution.

Quant à la concentration γ_2 en glycérine critique, elle est fixée à température fixée pour une teneur donnée en glycérine (nous pouvons opérer dans la glycérine pure ou dans un mélange fixé de glycérine et d'eau, laquelle est sans action), et, si la loi d'Arrhénius est applicable, cette concentration doit grandir avec la température selon l'équation

$$\gamma_2 = b_2 e^{-\frac{w_2}{RT}} c_2 = b_2 e^{-\frac{H\nu_2}{RT}} c_2,$$

où w_2 désigne l'énergie d'activation $H\nu_2$ de la glycérine, correspondant à une fréquence active ν_2.

Bref, pour une intensité fixée de la lumière excitatrice, la vitesse de décoloration sera

$$\frac{dx'}{dt} = G \theta_1 e^{-\frac{H\nu_2}{RT}} c_1 c_2,$$

G étant fixé avec la solution donnée et l'éclairement choisi.

La réaction étudiée est photochimique en ce sens qu'elle ne se produirait pas dans l'obscurité (γ_1 étant alors pratiquement nulle); mais elle est thermique en ceci que les molécules critiques de glycérine (transparente pour la lumière excitatrice du bleu de méthylène et par suite non activée par elle) sont uniquement produites grâce à l'agitation moléculaire ou au rayonnement isotherme qui sillonne en tous sens le mélange.

J'ai, en effet, observé [1] que la disparition du bleu de méthylène nouveau, du bleu de méthylène, et du bleu fluorescent, en solution glycérique privée d'air, est notablement plus rapide à chaud qu'à froid.

De façon plus précise j'ai vu que la loi d'Arrhénius est convenablement vérifiée. La disparition du bleu de méthylène nouveau, étudiée à diverses températures entre 19° et 81°, donne 9.10^{13} pour la fréquence ν_2 du quantum qui peut activer la glycérine, ou, si l'on préfère, 3,33 microns pour sa longueur d'onde. Le bleu fluorescent, plus résistant (il disparaît environ 1000 fois plus lentement dans les mêmes conditions), étudié entre 65° et 125°, conduit sensiblement à la même valeur de ν_2, comme il est raisonnable s'il agit sur la même glycérine critique.

J'ai alors demandé à M. Victor Henri le spectre d'absorption de la glycérine dans l'infrarouge. La mesure faite par M. Marton dans son laboratoire a donné une seule forte bande d'absorption à $3^{\mu},25$. L'accord a toute la précision que je pouvais espérer.

18. Réactions photochimiques insensibles à la température. — Un type différent de réaction photochimique est réalisé par l'action de l'uranine ou de l'éosine sur la glycérine. Ici la température paraît sans influence.

Par exemple, dans un éclairement donné, la vitesse de disparition de l'éosine (tétrabromofluorescéinate de sodium) reste la même, à quelques centièmes près, quand on passe de 15° à 105° Pour cet intervalle de température, la vitesse de disparition du bleu de méthylène nouveau serait multipliée par environ 33

Cela nous force à penser qu'ici la glycérine n'agit pas sous une forme critique, mais par ses molécules ordinaires. C'est le cas prévu au n° 5 : la molécule ordinaire réagit parfois directement. (En réalité l'expérience a précédé et déterminé cette idée.)

19. Influence de la concentration. — Il serait inutile d'étudier l'influence de la concentration du corps fluorescent si, dans les limites de l'expérience, la loi d'action de masse était applicable. Mais il ne peut pas en être ainsi, puisque, ainsi que nous l'avons

---

[1] *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 665

compris (n° 35), la vie critique moyenne de la molécule s'abaisse, par induction moléculaire, quand la concentration s'élève, en sorte que la concentration critique

$$\gamma = s\theta_0 c$$

ne peut être proportionnelle à la concentration que pour les grandes dilutions, lorsque, en gros, une molécule critique a le temps de se régénérer spontanément sans avoir approché une molécule ordinaire.

L'expérience montre en effet que la loi d'action de masse ne s'applique qu'aux dilutions extrêmes : la vitesse de destruction du corps fluorescent n'est pas proportionnelle à sa concentration, le coefficient de vitesse décroissant rapidement quand la concentration grandit. C'est ce que j'avais constaté dès le début de mes recherches ([1]) et qui peut s'exprimer de la manière suivante :

La réaction photochimique produite dans un feuillet liquide contenant une même masse donnée de corps dissous (*même absorption de lumière*) *devient de plus en plus lente quand l'épaisseur du feuillet diminue.*

Au contraire, si la loi d'action de masse était exacte, la vitesse de décoloration serait indépendante de l'épaisseur de feuillet pour une réaction du premier ordre, et, pour une réaction d'ordre supérieur, serait de plus en plus rapide quand l'épaisseur diminuerait.

J'ai fait des mesures ([2]) avec une précision successivement améliorée, sur des solutions privées d'air et enfermées dans des cuves à faces parallèles. Les cuves comparées absorbaient la même quantité de lumière; l'uniformité du titre était maintenue dans la cuve (par agitation, ou par diffusion pour les cuves très minces) au cours de l'action, et la décoloration était mesurée au spectrophotomètre.

Si la destruction (par unité de volume) était proportionnelle à la concentration, elle se poursuivrait, pour nos cuves qui renferment la même masse, avec la même vitesse dans le même éclai-

---

([1]) *Ann. de Phys.*, 1918

([2]) En collaboration avec M[lle] Choucroun (*Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1401).

rement. Si elle était proportionnelle à une puissance plus élevée de la concentration, elle se poursuivrait avec une vitesse d'autant plus grande que la concentration serait plus forte.

Or cela est grossièrement faux : pour l'éosine dans la glycérine le coefficient de vitesse prend les valeurs relatives

$$400, \quad 20,$$

pour des solutions aux titres

$$\frac{1}{2000}, \quad \frac{1}{50};$$

pour l'éosine dans un mélange à parties égales de glycérine et d'eau, le coefficient de vitesse, au lieu d'être constant, prend les valeurs relatives

$$325, \quad 30, \quad 9,$$

pour des solutions aux titres

$$\frac{1}{2500}, \quad \frac{1}{500}, \quad \frac{1}{50}.$$

De même pour le bleu de méthylène (pur cristallisé, obligeamment préparé par M. Wahl) dans la glycérine, le coefficient de vitesse au lieu d'être constant prend les valeurs relatives

$$600, \quad 330, \quad 90, \quad 5,$$

pour des solutions aux titres

$$\frac{1}{50\,000}, \quad \frac{1}{10\,000}, \quad \frac{1}{1000}, \quad \frac{1}{200}.$$

On voit combien la vie critique moyenne est sensible à la présence de molécules isochrones, ou, en d'autres termes, combien l'induction moléculaire intervient efficacement pour protéger les molécules et diminuer les vitesses de réaction.

30. La vie critique est abrégée par les molécules isochrones bien avant que la fluorescence ne soit diminuée. — On remarquera que l'approche de molécules isochrones réduit déjà beaucoup les chances de réaction bien avant de diminuer le pouvoir fluorescent; par exemple, une solution de bleu de méthylène au

dix-millième luit sensiblement comme une solution au cent-millième, chaque régénération émettant donc alors sous forme de lumière le quantum libéré; or le coefficient de vitesse varie de un à deux dans ce même intervalle; nous sommes donc forcés de dire que :

La catalyse de la régénération par une molécule isochrone est déjà très active à des distances pour lesquelles l'énergie est encore libérée sous forme de quantum lumineux, et c'est seulement à très faible distance que le quantum libéré est émis sous forme cinétique.

Ainsi la présence de molécules isochrones réduit la vie moyenne pour des concentrations bien plus plus faibles que nous ne l'aurions supposé par le seul aspect de la fluorescence. C'est là un nouveau caractère important de l'induction moléculaire.

51. Intervention très générale de l'induction moléculaire en chimie. — Dans notre conception générale, rien d'essentiel ne différencie le corps A_1 (corps organique fluorescent) et le corps A_2 (glycérine). Si celui-ci intervient par des molécules critiques, la concentration γ_2 de ces molécules ne doit pas être proportionnelle à la concentration c_2 en glycérine ordinaire, car la protection par rapprochement doit probablement se produire aussi pour la glycérine.

Nous avons opéré, en solution, dans de l'eau très pure et privée d'air, avec un titre fixe en bleu de methylène nouveau ($\frac{1}{50000}$) et des titres croissants en glycérine. La lumière excitatrice agissait sur le corps colorant, et la température fixait l'état de la glycérine. La pseudo « constante de vitesse » a pris, pour les teneurs en glycérine :

$$\frac{1}{50000}, \quad \frac{1}{10000}, \quad \frac{1}{1000}, \quad \frac{1}{100}, \quad \frac{1}{10}, \quad \frac{1}{3,3},$$

respectivement, des valeurs proportionnelles à

$$5000, \quad 4000, \quad 1000, \quad 150, \quad 40, \quad 15.$$

On voit à quel point les molécules ordinaires de glycérine se protègent, quand elles se rapprochent, contre la réaction chimique possible. Et que la loi d'action de masse est ici encore grossière-

ment fausse (sauf aux dilutions extrêmes pour lesquelles, précisément, la protection cesse, l'induction moléculaire devenant négligeable). Par exemple, dans la glycérine au $\frac{1}{10000}$, on eût dû attendre, pour atteindre la même décoloration, mille fois plus longtemps que dans la glycérine au $\frac{1}{10}$, et il suffisait d'attendre dix fois plus longtemps. On devine par cet exemple combien la propriété de l'induction moléculaire, qui s'est d'abord révélée à nous par l'existence d'un maximum dans la fluorescence, a de généralité.

Mais étudions maintenant l'éosine dont nous avons rappelé qu'elle paraît agir directement sur les molécules ordinaires de glycérine. Cette fois, la loi d'action de masse, relativement à la glycérine, peut être exacte. Elle l'est effectivement : pour avoir la même décoloration d'éosine (au titre primitif de $\frac{1}{20000}$), il faut attendre environ dix fois plus longtemps dans la glycérine à 1 pour 100 que dans la glycérine à 10 pour 100.

Il résulte de ce qui précède que la loi d'action de masse n'est probablement exacte que pour des solutions beaucoup plus diluées qu'on ne croit d'ordinaire, à moins que l'on n'ait affaire avec des corps intervenant par leurs molécules ordinaires.

De façon générale, l'écart est de sens tel que, à masse égale, *un corps agit beaucoup plus quand il est plus dilué.*

Comme la loi d'action de masse se fonde sur les lois des gaz, il faut admettre que ces lois ne sont pas exactes aux dilutions pour lesquelles les molécules isochrones agissent les unes sur les autres avec chocs non élastiques.

Il sera probablement important d'obtenir dans quelques cas typiques la loi remplaçant pour ces dilutions la loi d'action de masse et de voir si quelque conséquence générale en résulte en ce qui regarde l'influence de la concentration sur la vie critique moyenne : des expériences sont en cours.

Je tiens, à ce propos, à remercier la fondation Rothschild, qui a généreusement subventionné mes recherches.

Conclusion — Il ne s'agit ici que de l'amorce d'une étude, et la théorie radiochimique subira à coup sûr des modifications.

De vastes espoirs sont permis. Pour toute espèce chimique, on finira par découvrir, soit en les déduisant de l'influence de la

température sur les vitesses de certaines réactions analysées dans toutes leurs étapes, soit s'il le faut par une investigation photométrique patiente, les fréquences des diverses couleurs qui, en agissant sur l'une ou l'autre des parties de la molécule ordinaire, peuvent produire l'ensemble des états critiques possibles pour cette molécule. M. A. Job a commencé dans ce sens une étude importante ([1]).

Chacune de ces radiations, particulièrement utilisable à des températures où elle est pratiquement inexistante dans le rayonnement isotherme, nous permettra de substituer à l'action brutale et confuse de la mêlée moléculaire un outil délicat produisant l'activation voulue et seulement celle-là.

Mais surtout de telles études auront pour nous l'intérêt de nous faire mieux connaître et comprendre les rapports de la Lumière avec la Matière, selon des lois si générales qu'elles paraissent pouvoir s'étendre même à la formation de ces éléments inimaginablement petits et denses qui sont les noyaux atomiques.

([1]) *Le seuil photochimique et les énergies de liaison* (*Comptes rendus*, t. 179, 1924, p. 52 et 168).

SOMMAIRE ET TABLE.

I. — MÉTAMORPHOSES MOLÉCULAIRES.

II — ÉMISSION ET ABSORPTION DE QUANTA

III — RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES ESSENTIELLES.

IV. — INDUCTION MOLÉCULAIRE.

28 à 31 L'illumination par la lumière active peut rendre énorme le nombre des activations, donc celui des régénérations qu'accompagne une réémission de lumière qui est la *fluorescence*.

32 à 35 L'absorption ne dépend pas du rapprochement des molécules (loi de Beer), mais le pouvoir fluorescent décroît lorsque la concentration croît, c'est-à-dire que la libération d'énergie qui accompagne la régénération se fait alors de moins en moins souvent sous forme de lumière.

36, 37 Induction mutuelle entre molécules isochrones avec transformation directe du quantum en énergie cinétique.

38 Le rapprochement qui permet l'induction avec génération d'un quantum cinétique doit être grand, mais peut être très bref; localisation de la région activée dans la molécule.

39 Il y a proportionnalité entre la concentration et le logarithme, changé de signe, de la fluorescence.

40 Ordre de grandeur de la vie moyenne critique.

41 Fluorescences invisibles

V — RADIOCHIMIE.

42 Luminescences chimiques

43 à 45 Phosphorescence En quoi elle possède certains caractères de la fluorescence et à quoi cela tient. En quoi elle en diffère essentiellement, exigeant, comme le montre la thermoluminescence, la formation d'un complexe intermédiaire, dont la destruction s'accompagne d'une fluorescence retardée Image latente photographique.

46 Activité chimique des corps fluorescents sous l'action de la lumière qu'ils absorbent.

47 Influence de la température sur la vitesse de certaines réactions photochimiques Calcul de la fréquence du quantum qui active la glycérine.

48 Réactions photochimiques insensibles à la température

49 à 51 L'accroissement de concentration réduit la vie critique moyenne et par suite la vitesse de réaction bien avant que la fluorescence soit diminuée. Un corps qui réagit par sa molécule critique est chimiquement d'autant plus actif qu'il est plus dilué, et la loi d'action de masse ne se retrouve alors que pour les dilutions extrêmes Rôle très général de l'induction moléculaire en Chimie. *Conclusion*.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. J. PERRIN.

M. A. Berthoud. — C'est avec beaucoup d'intérêt que j'ai lu le rapport très fouillé de M. Perrin dans lequel il a poussé très loin l'analyse des phénomènes. J'ai été vraiment intéressé par les développements qu'il a donnés à ses idées et aussi par les modifications qu'il a apportées à sa théorie primitive. Ces modifications portent essentiellement sur deux points :

D'une part, M. Perrin n'admet plus que les molécules ne peuvent être rendues actives que par des radiations; d'autre part, il a renoncé à l'idée que la fréquence active peut être simplement calculée d'après le coefficient de la formule d'Arrhénius. Il admet que les radiations actives appartiennent généralement à l'infrarouge. Cette modification de la théorie était nécessaire puisque les conséquences tirées de l'hypothèse primitive sont en contradiction avec les données de la photochimie. La théorie ainsi modifiée est devenue plus admissible, mais aussi beaucoup plus difficile à soumettre à un contrôle expérimental Toutefois, quel que soit le sort que l'avenir lui réserve, elle constitue une intéressante hypothèse de travail qui ne manquera pas de susciter encore de nombreuses recherches Le rapport de M. Perrin soulève de nombreuses questions qui mériteraient d'être discutées. Je ne m'arrêterai qu'à quelques-unes de ses thèses sur lesquelles je ne partage pas tout à fait son opinion.

M. Perrin admet que l'énergie W_1 qui doit être ajoutée aux molécules d'un gaz pour les rendre actives est indépendante de la température Les arguments qu'il donne à l'appui de cette hypothèse seraient peut-être probants si les molécules actives constituaient, comme Arrhénius le supposait, un véritable isomère Suivant la conception actuelle, elles se distinguent simplement des molécules par leur état énergétique qui correspond à une valeur très élevée et constante de l'énergie interne. S'il en est ainsi, l'incrément critique W_1 décroît à mesure que la température s'élève et que l'énergie moyenne des molécules de la masse gazeuse augmente ou se rapproche de l'énergie critique.

M. Perrin nous a donné des résultats qui ne laissent pas d'être impressionnants sur la rareté des chocs très violents. Il convient de remarquer, toutefois, que ces chocs très énergiques, « chocs verts », par exemple, ne sont jamais nécessaires pour activer les molécules, dans les réactions qui s'effectuent à la température ordinaire. Il faut remarquer aussi que dans le calcul, il n'a été tenu compte que de l'énergie cinétique du mouvement de translation. Or, dans le passage de l'énergie d'une molécule à une autre, l'énergie de rotation et même l'énergie interne interviennent aussi, comme l'ont mis en évidence les belles expériences de Cario et Franck sur l'action de la lumière ultraviolette (λ = 2536 UÅ) sur de la vapeur de mercure mélangée avec de la vapeur de thallium, de cadmium ou avec de l'hydrogène. Or, il me paraît probable qu'en faisant intervenir dans le calcul ces énergies internes ou de rotation, on obtiendrait des résultats très différents de ceux que M. Perrin nous a donnés.

Je dois également formuler des réserves relatives à la formule

$$\frac{dx}{dt} = g\,0\,J\,e^{-\frac{W_1}{RT}} c_1 c_2$$

qui, selon M. Perrin, devrait exprimer la vitesse d'une réaction photochimique entre deux substances différentes dont les concentrations sont très faibles. En fait, si on examine les faits expérimentaux, une constatation s'impose : c'est l'impossibilité d'exprimer, par une formule générale, les vitesses des réactions photochimiques du type envisagé ici. C'est ainsi, par exemple, que les vitesses de la combinaison du chlore avec l'hydrogène, du brome avec l'hydrogène, de l'oxydation de la quinine par l'acide chromique, de l'oxydation de l'oxalate de potassium par l'iode, de l'addition du brome au stilbène ou à l'acide cinnamique, etc., varient avec l'intensité lumineuse ou les concentrations suivant des lois très différentes. Il y a des raisons d'admettre que les molécules activées par la lumière ne réagissent pas toutes directement avec les molécules de l'accepteur. Elles subissent souvent au préalable une transformation et spécialement une décomposition dont les produits donnent avec l'accepteur une série de réactions secondaires variables d'un cas à l'autre et qu'il est impossible de prévoir. Les lois qui régissent les variations

de la vitesse, de la réaction globale en fonction de l'intensité lumineuse ou des concentrations, sont déterminées par ces réactions secondaires.

Enfin, M. Perrin admet que l'accélération thermique des réactions photochimiques bimoléculaires résulte d'un accroissement avec la température du nombre des molécules actives de la substance non sensible aux radiations lumineuses utilisées. C'est ainsi qu'il calcule que, dans le cas de la réaction du bleu de méthylène avec la glycérine, cette dernière substance doit être sensible à des radiations de longueur d'onde voisine de $3^{\mu},3$. Le fait que le spectre d'absorption de la glycérine possède une bande dans cette région est très intéressant. Il convient, cependant, d'observer que les bandes d'absorption dans l'infrarouge sont presque sans exception purement thermiques, et d'attendre avant de tirer des conclusions favorables à la conception de M. Perrin, qu'on ait conservé que la bande voisine de $3^{\mu},3$ est photochimique.

Je pense que, s'il n'est pas exclu que l'interprétation de M. Perrin soit parfois valable, elle n'est en tout cas pas générale, et que très souvent l'accélération thermique des réactions photochimiques est attribuable à un accroissement de la vitesse de ces réactions secondaires, non influencées directement par la lumière.

M J Perrin — 1° Ce sont surtout mes contradicteurs qui avaient supposé que la théorie radiochimique prétendait calculer la radiation active d'après le coefficient W global de la loi d'Arrhénius Dès le début, j'ai indiqué la possibilité que cette fréquence fût une somme des fréquences réellement actives (*Ann. de Phys.*, 1918, p 148, note), mais il est vrai que j'ai compris seulement un peu tard (*Faraday Society*, 1921) que c'était le cas général.

2° Il me semble que la molécule critique et la molécule ordinaire sont bien des isomères (mais peut-être que M. Berthoud réserve-t-il cette expression aux cas où les atomes changent de positions relatives avec des formules structurales différentes)

3° Il me paraît évident que, au point de vue des rotations comme au point de vue des translations, le nombre des chocs équivalents à un quantum élevé sera colossalement petit

4° En ce qui concerne le transfert d'énergie interne d'une molécule à une autre, deux cas sont à considérer :

a. S'il s'agit d'une molécule de même espèce, cela ne donnerait aucune explication, car la difficulté est la même pour expliquer l'activation de cette première molécule;

b. Mais il peut s'agir de deux molécules d'espèces différentes, et ceci nous conduirait, je pense, à discuter les cas de sensibilisation photochimique laissés au dehors de son exposé.

5° En ce qui concerne la formule exprimant la vitesse d'une réaction, il est clair que d'abord il faut savoir quelles réactions exactement se produiront directement et le plus souvent, cela est très difficile. A cet égard, les beaux travaux de M. Berthoud vont donner et donnent même déjà un matériel de faits extrêmement intéressants qu'il va s'agir de tâcher de débrouiller dans la théorie présente.

J'espère qu'elle leur résistera en s'enrichissant comme pour ma part au sujet de la fluorescence.

6° Enfin, je suis pleinement d'accord sur la nécessité de vérifier l'action de la lumière infrarouge dont on a prévu la fréquence. J'ai essayé sans y réussir encore, pour la glycérine et la lumière λ égal à $3^{\mu},3$. Je n'ai pas encore trouvé de solvant non actif sur la matière colorante, où la glycérine fut soluble et qui fût lui-même transparent.

M. Von Euler. — Par la formule d'Arrhénius,

$$k_2 = k_1 e^{\frac{Q(T_2 - T_1)}{R T_2 T_1}},$$

on applique à la cinétique des réactions la formule de Van't Hoff donnée pour l'équilibre

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Dans la formule d'Arrhénius, Q est donc la chaleur dégagée par la transformation réversible des molécules ordinaires en molécules actives, comme M. Perrin vient de le résumer.

Pour que la formule d'Arrhénius soit applicable, il faut que les molécules actives soient formées et que l'équilibre

$$\frac{\text{Concentration des molécules actives}}{\text{Concentration des molécules ordinaires}} = K$$

soit atteint avec une vitesse très grande relativement à la vitesse totale de la réaction. C'est la variation de cette constante K, supposée altérable par la lumière, qui détermine Q dans la formule d'Arrhénius-Perrin.

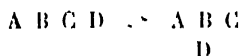
Il me semble nécessaire aussi de supposer, pour la catalyse générale, la formation d'une autre sorte de molécules actives, que M. Rudberg et moi avons nommée « molécules actives de second ordre » qui se dédoublent immédiatement après leur formation dans les produits de réaction.

Ces « molécules actives de second ordre » n'atteignent donc jamais l'équilibre avec les molécules ordinaires et on peut calculer pour elles qu'une « vie moyenne » ou une « mortalité » altérable par la lumière.

M. J. Perrin — Je n'objecte rien à la possibilité d'états critiques d'énergie successivement plus grande comme, du reste, je l'ai qualitativement indiqué

M F. Swarts. — Dans son remarquable rapport, M Perrin admet que w, la chaleur d'activation, est indépendante de la température Ceci ressort de la loi de Kirchhoff, quand le nombre des molécules reste constant et que leurs chaleurs spécifiques sont identiques Pour l'énergie de translation, il n'est pas de doute; il peut ne pas en être de même pour l'énergie de rotation

M Perrin a parlé d'isomérisation dans le passage à la forme active. Cette transformation peut modifier l'énergie interne de la molécule, comme le font saisir les deux schémas suivants .

$$\begin{array}{ccccccccc} A & B & C & D & \rightarrow & A & B & C & \\ & & & & & & & & D \end{array}$$

et dès lors w doit être fonction de T.

M. J. Perrin. — J'accorde très bien que, dans le cas imaginé par M. Swarts, la loi d'Arrhénius puisse n'être pas strictement rigoureuse; w_1 dépendra alors un peu de la température

M Job. — Dans sa théorie de la désactivation par le rapprochement des molécules, M Perrin nous fait comprendre que la réserve d'énergie interne, emmagasinée par une molécule, peut se

communiquer à une autre sous forme d'énergie cinétique. Cette notion me paraît être d'une très grande importance. Le fait qu'on peut échauffer un gaz, c'est-à-dire accroître l'énergie cinétique de ses molécules, en lui envoyant de l'énergie rayonnante est, quand on y réfléchit, un phénomène étonnant. Il s'expliquera très bien à présent, si l'on adopte l'hypothèse de M. Perrin.

M. Moureu. — A propos des intéressantes réflexions de M. Job et de M. Perrin sur le fait qu'une masse gazeuse éclairée s'échauffe, je demanderai à M. Perrin quelle idée il se fait du mécanisme suivant lequel une molécule ayant absorbé de l'énergie lumineuse (devenue énergie intramoléculaire) peut ensuite restituer cette énergie, sous la forme cinétique, en rencontrant une autre molécule.

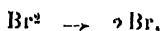
M. J. Perrin. — Je ne peux que proposer un modèle grossier : quelque chose vibre dans la molécule critique, et cependant aucune énergie n'est rayonnée. Mais quand une molécule isochrone (ordinaire) s'approche du premier oscillateur, une oscillation s'y trouve induite (comme entre inducteur et induit dans un transformateur). La répulsion entre courant inducteur et induit fait concevoir la transformation en énergie cinétique

M. E.-K. Rideal — On peut indiquer beaucoup de raisons pour soutenir la thèse que les molécules actives d'Arrhénius sont essentiellement les mêmes que les molécules activées des physiciens, autrement dit que des relations de quantum fonctionnent même quand il s'agit des seuils d'excitation relativement faibles que réclament les réactions chimiques.

Il existe aussi beaucoup de faits d'ordre chimique à l'appui de cette hypothèse : qu'un équilibre se produit de quelque manière entre l'énergie cinétique de translation des molécules et la densité des radiations dans le milieu environnant, c'est-à-dire entre l'action photochimique; d'une part, la chimiluminescence et la fluorescence, d'autre part. Mais le postulat d'après lequel toute excitation (activité chimique) est essentiellement produite par absorption des radiations, est soumis à de sérieuses objections.

Par exemple, si l'hypothèse photochimique était exacte d'une

manière générale, il y a un bon nombre de réactions de dissociations que nous nous attendrions à voir se poursuivre comme réactions moléculaires

$$Br^2 \rightarrow 2Br,$$

ou même la décomposition de l'hydrogène phosphoré ou de l'anhydride azotique. Or, un examen soigné de ces réactions ne nous a fourni aucun exemple de véritables réactions chimiques unimoléculaires.

M. Perrin qui, ainsi que je l'ai constaté avec plaisir, a modifié ses théories à ce point de vue, donne des raisons d'après lesquelles le nombre de chocs violents dans un mélange de gaz réagissant, est trop petit pour rendre compte des vitesses de réactions observées. Mais il faut remarquer que, d'après M. Langmuir, MM. Lindemann, Christiansen et Kramers, la vitesse avec laquelle une radiation monochromatique dans une enceinte de température uniforme est insuffisante pour fournir l'énergie nécessaire à la production des réactions chimiques considérées. Nous sommes donc obligés d'accepter un changement sérieux de nos vues sur le mécanisme de l'excitation ou bien postuler un mécanisme de la réaction en série.

Si nous adoptons l'hypothèse de la régénération presque instantanée de la radiation de longueur d'onde déterminé qui a été absorbée au moment de l'excitation, il est difficile de comprendre par exemple pourquoi le peroxyde d'hydrogène, se décomposant facilement dans la lumière ultraviolette, ne se décompose pas aussi vite dans l'obscurité, car dans ce dernier cas, la densité de la lumière ultraviolette, bien que faible, a une valeur définie et, d'après l'hypothèse, devrait s'y régénérer immédiatement après absorption

Enfin, je voudrais demander à M Perrin comment il peut justifier sa méthode de déterminer la fréquence des rayons actifs en partant de la mesure du coefficient de température de la réaction ?

En général, nous sommes obligés d'admettre l'existence d'un nombre de fréquences actives, car les longueurs d'ondes déterminées à partir du coefficient de température de la réaction à l'aide des deux équations

$$\frac{d \log K}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$$

et

$$E - Nh\nu$$

ne correspondent pas au spectre d'absorption de la substance réagissante.

Pour un spectre d'excitation, nous devons écrire

$$E = Nh(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3),$$

mais le nombre de molécules actives n'est pas exprimé par le terme

$$N_a = N_0 \left(e^{\frac{Nh\nu_1}{RT}} + e^{\frac{Nh\nu_2}{RT}} + e^{\frac{Nh\nu_3}{RT}} \right),$$

car il est évident qu'il y a une certaine densité des radiations dont la longueur d'ondes correspond aux fréquences $\nu_1 + \nu$ et $\nu_1 + \nu_2 = \nu_x$ devrait être capable de porter un certain nombre de molécules du niveau normal d'activation au même niveau que celui produit par les deux quantum plus petits $h\nu_1 + h\nu_2$.

M. J. Perrin. — Il est indifférent à la théorie que j'ai développée qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de réactions effectives réellement unimoléculaires Je pense, *a priori*, qu'il doit en exister, mais je n'en ai pas besoin.

J'ai précisément calculé ce qui peut arriver d'énergie lumineuse sur des molécules transformables. Le résultat, bien que très faible à la température ordinaire pour des radiations de fréquence même modérée, est colossalement plus grand que celui calculé par les auteurs que cite M. Rideal. Ces auteurs calculent ce qui entre dans un centimètre cube par les faces et trouvent que l'énergie ainsi apportée est ridiculement faible. Un chimiste raisonnant de la même façon sur les ions H ou OH qui peuvent entrer par les faces d'un centimètre cube de solution aqueuse, déclarait de même que l'hydrolyse est impossible. Il ne faut pas oublier que de la lumière absorbée est aussitôt régénérée. Et l'énergie qui importe est celle qui, selon la formule de Planck, frappe chaque molécule du fait qu'elle baigne dans du rayonnement isotherme. Cela multiplie par environ 10^7 l'énergie qu'on peut espérer emprunter à la lumière. Mais cela fait encore trop peu pour espérer à la température ordinaire aucune réaction produite par du violet ou de l'ultraviolet.

Je n'objecte rien au surplus à la complexité possible de la réaction et demande seulement qu'on prenne garde à la nécessité de fournir quelque part, par chocs ou lumière, toute l'énergie en définitive nécessaire.

J'ai montré que la fréquence totale apparente est la somme des fréquences séparativement actives. En général, il n'y a aucune raison pour que cette somme doive être une fréquence active. Si PH^3 se dissocie par étape donnant des produits tels que PH^2 et PH (simple hypothèse), il n'y a évidemment aucune raison pour que la somme des fréquences séparément actives pour PH^2 et PH, soit active pour PH^3. Mais si les étapes de la dissociation se produisaient sans dissociation intermédiaire par des sortes de gonflements successifs de PH^3 (analogues au passage de l'électron sur des orbites successives dans l'atome d'hydrogène), alors il y aurait chance que la fréquence totale apparente eût une action directe. Un tel mécanisme, à la rigueur possible pour certaines dissociations, n'aurait, au reste, plus aucun sens pour une réaction bimoléculaire.

M. F.-M. Jaeger. — Quoique j'ai la plus vive admiration pour le travail original élaboré par M. Perrin, je me suis demandé pourtant s'il n'y a en effet une raison d'introduire l'hypothèse de la radiation pour l'explication de la vitesse de réaction en fonction de la température dans les systèmes gazeux ?

Quand on ne suppose pas autre chose que la possibilité de la transformation de l'énergie translatoire des molécules en énergie interne et, de plus, que l'énergie libérée par la réaction qui a lieu dans le gaz, puisse servir aussi à l'augmentation du niveau d'énergie des molécules du milieu gazeux, je pense qu'il doit être possible de donner une explication complète de la vitesse de réaction dans ces gaz en se basant sur le fait que l'énergie nécessaire à l'activation est complètement empruntée au gaz ambiant sans l'intervention d'une énergie spéciale rayonnante. On pourrait alors, pour une réaction monomoléculaire, par exemple, raisonner comme suit :

Les vitesses moléculaires dans le gaz seront, à température déterminée, distribuées selon la loi de Maxwell, de façon qu'un nombre relativement petit des molécules aient à chaque moment

des vitesses surpassant une certaine valeur minima nécessaire à la réaction. Ce sont ces molécules à grande vitesse qui, à chaque moment, pourront se transformer en produit final de la réaction et il est naturel qu'on suppose que la vitesse de réaction est proportionnelle au nombre de ces molécules à niveau d'énergie élevé. La distribution des molécules de cette dernière espèce est exprimée par une fonction analogue à celle de Maxwell. Mais M. Perrin nous objecte que le nombre de ces molécules activées, calculé avec ces prémices, est trop petit pour pouvoir rendre compte des vitesses de réaction actuellement observées. Cependant, dans les transformations subséquentes des molécules, leur énergie interne est aussi altérée, et il est clair que la libération de cette énergie pourra servir également à activer un nombre d'autres molécules par l'élèvement de leur niveau d'énergie quantifiée Alors on fait attention à cette énergie émise par la réaction elle-même, le nombre des molécules activées dans l'unité de temps sera bien plus grand que celui calculé seulement par la distribution maxwellienne.

Dans les réactions polymoléculaires, la situation est encore plus claire, à cause de la possibilité de la formation de complexes moléculaires intermédiaires, non stabilisés par rapport à leur niveau énergétique. Quand on se rend compte de l'énergie mise en liberté dans les transformations finales ainsi que de celle des mouvements translatoires comme sources d'activation, il me semble qu'il n'y a aucune difficulté à comprendre toute la situation en se plaçant au point de vue que l'énergie nécessaire pour l'activation est complètement empruntée au gaz lui-même, sans aucune intervention d'une énergie rayonnante. C'est pour cela, comme je l'ai déjà dit, que je ne peux voir la nécessité d'introduire l'hypothèse de la radiation que M. Perrin nous a présentée comme indispensable, tout au moins quand il s'agit de l'explication des phénomènes de la vitesse de réaction dans les transformations subséquentes des molécules activées en molécules de l'espèce finale.

M. J. Perrin. — Il est vrai que je crois avoir établi par mes raisonnements qu'en milieu gazeux dilué une dissolution dont la vitesse obéit à la loi d'action des masses est provoquée nécessai-

rement par la lumière (*voir* Rapport, nº 10). Mais j'insiste sur ce que, en définitive, ma théorie ne s'appuie pas sur cette proposition, mais uniquement sur celle érigée en principe (nº 11) que tout ce qu'un choc moléculaire peut faire, une lumière de fréquence convenable peut également le faire. En ce qui regarde la part relative prise par les chocs dans une réaction, et qui peut bien être parfois prédominante, je ne vois pas comment le nombre des chocs en définitive efficaces pourrait être plus grand que celui que j'ai indiqué. M. Jaeger pense que ceci peut être dû à ce qu'il y a des états quantifiés intermédiaires plus faciles à atteindre par chocs. Mais alors, exigeant des quanta moins élevés, ils seront plus fréquemment obtenus aux dépens du rayonnement isotherme. Je m'excuse de n'être pas sûr d'avoir compris sur ce point la pensée de M. Jaeger

M. Timmermans. — M. Perrin, au paragraphe 45 de son Rapport, dit que, dans un cas déterminé, la loi d'action des masses est grossièrement en défaut, Comment comprendre cette affirmation ?

Est-ce la forme de la loi des masses qui est inexacte ou bien ne sont-ce pas les définitions adoptées pour exprimer les masses actives qui sont en défaut ?

M J Perrin — Dans le cas cité il n'y a pas de doute que c'est la loi elle-même qui est en défaut (du moins tant que la dilution ne devient pas supérieure, disons à la dilution de 150 000). Ce que je mesure est la vitesse de décoloration du bleu de méthylène (ou de l'éosine) en présence d'un grand excès de réactif (glycérine) C'est toujours la même masse de matière colorante par centimètre carré de surface éclairée normalement qui est enfermée au début de chaque expérience dans une cuve qui sera, par suite, épaisse aux grandes dilutions et très minces aux fortes concentrations. Le fait brut est que cette masse se détruit très vite aux grandes dilutions. Or, si la loi d'action de masse était vraie et que la réaction fût du premier ordre, la vitesse de destruction serait la même pour toutes les cuves (c'est-à-dire pour la même quantité à détruire); si la réaction était d'ordre plus élevé, la vitesse de destruction serait d'autant plus grande que la concentration serait plus forte. Ce qui est en contradiction complète avec l'obser-

vation. L'induction entre molécules isochrones explique ces anomalies.

M. H. Briner (Remarque présentée au Rapport de M. Perrin). — A propos du beau travail développé par M. Perrin, je voudrais présenter, non pas une critique, — car je n'en sens ni l'autorité ni le désir, — mais quelques faits expérimentaux qui méritent, me semble-t-il, d'être retenus dans tous les essais d'interprétation générale du mécanisme de la réaction chimique. Ces faits concernent la variation de la vitesse de réaction avec la température. Il ne faut pas perdre de vue, en effet, que c'est pour expliquer l'augmentation de la vitesse de réaction avec la température croissante qu'Arrhénius a été amené à la conception des « molécules actives », cette notion étant à la base de plusieurs des intéressantes études ultérieures (A. Berthoud, R. Marcelin) et constituant l'un des points de départ du travail de M. Perrin.

Jusqu'à il y a quelques années, il était admis que toutes les réactions chimiques étaient accélérées par l'accroissement de la température; Vant'Hoff, en particulier, avait rassemblé sur ce sujet de nombreuses données établissant que la vitesse de réaction augmentait dans le rapport de 1 à 2-3 pour une élévation de température de 10°. Or, maintenant, l'on connaît au moins deux exemples d'un ralentissement de la réaction produit par l'échauffement du système; la réaction de peroxydation de l'oxyde d'azote (découvert par Bodenstein et Fœrster), et la réduction de l'iodate de potassium par le bisulfite (ce cas, étudié par Skrabel, m'a été signalé par M. Berthoud)

Permettez-moi d'attirer votre attention plus spécialement sur la réaction $2\,NO + O_2 = 2\,NO^2$ (N^2O^4), parce qu'elle s'effectue entre corps gazeux et que j'ai eu l'occasion, avec mes collaborateurs, d'en poursuivre l'étude jusqu'à la température de l'air liquide.

Pour marquer par quelques chiffres l'action favorable du refroidissement, je mentionnerai seulement qu'à la température de 183°, la demi-transformation du système est atteinte environ 80 fois plus vite qu'à la température ordinaire. Aux très basses températures, la réaction s'accélère si notablement qu'on pourrait la supposer instantanée dans le voisinage du zéro absolu. Il

n'est naturellement pas facile de l'étudier à ces très basses températures, en raison de la condensation de l'oxyde d'azote et de l'oxygène (*voir*, pour plus de détails expérimentaux, Briner, W. Pfeiffer et G. Malet, *J. de Chim. phys.*, 21, 1923, p. 25).

Quoi qu'il en soit, on constate ainsi qu'il est des cas bien établis où la constante de vitesse diminue avec l'accroissement de température; il faut donc conclure que pour ces résultats l'énergie d'activation W définie par l'équation

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{W}{RT^2}$$

sera négative, ce qui paraît renverser complètement les conditions admises habituellement comme point de départ de la théorie des « molécules actives ».

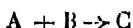
Ce sont là des faits expérimentaux que je désirais verser au débat en les accompagnant de la conséquence qui s'en dégage directement. En terminant, je tiens aussi à apporter mon tribut d'admiration à la belle conception d'ensemble que M. Perrin nous a exposée comme interprétation générale des phénomènes chimiques.

M. PERRIN. — Je remercie particulièrement M. Briner et je suis très vivement frappé de l'exemple singulier qu'il nous cite et dont il m'est, du reste, impossible de trouver séance tenante une explication.

M. A. BERTHOUD. — La réduction de l'iodate de sodium signalée par M. Briner, et dont le coefficient thermique est inférieur à l'unité, d'après les mesures de Skrabal, est un phénomène très complexe qui se décompose en plusieurs réactions successives, donnant lieu à différents équilibres entre les substances réagissantes et des produits intermédiaires.

L'influence retardatrice d'une élévation de température est due, selon toute probabilité, à un déplacement de ces équilibres, d'où résulte une diminution de la concentration de certaines des substances qui interviennent dans la réaction et, par conséquent, un ralentissement de cette dernière sans qu'il soit nécessaire de supposer un affaiblissement des coefficients de vitesse des réactions successives.

Puisque j'ai la parole, je me permets de répondre en quelques mots à M. Perrin, relativement à nos divergences de vues au sujet du complément critique W_1. Il est bien exact que l'énergie interne d'un gaz monoatomique, tel que l'argon ou le néon, ne dépend pas de la température; cela n'est plus tout à fait exact pour l'hydrogène ou la vapeur d'iode, et cela ne l'est plus du tout si nous passons à des molécules plus complexes d'alcool ou d'éther, par exemple, dont la chaleur moléculaire à l'état de vapeur est très supérieure à 3 R.. Il est bien entendu que l'énergie interne des molécules individuelles ne peut varier que d'une manière discontinue par quanta. Mais quand on élève la température d'un gaz, l'énergie moyenne des molécules croît de manière pratiquement continue et l'incrément critique est la différence entre cette énergie moyenne et l'énergie critique. D'autre part, si on considère une réaction

$$A + B \rightarrow C$$

dont l'effet thermique est Q et si on représente par W_A, W_B et W_C les énergies critiques de A, B et C, on a l'égalité

$$Q = W_C - (W_B + W_C)$$

Or, on sait que Q varie avec la température. W_A, W_B et W_C ne peuvent donc être constants.

M. Jean Perrin. — Nous supposons toujours le milieu gazeux. Ceci entendu, si on rapporte le complément critique à la molécule-gramme *moyenne* (pouvant être formée de différentes espèces réellement différentes, par exemple de molécules I_2 inégalement relâchées, et cela par gradins discontinus), alors le complément dépendra de la température et la loi d'Arrhénius pourra seulement être *à peu près* vérifiée.

C'est pour chaque espèce chimique particulière que l'équation serait rigoureuse, avec le complément critique invariable. Je crois qu'en définitive nous sommes d'accord.

M. Moureu. — A propos du fait expérimental si curieux que signale M. Briner et qui est en contradiction avec la règle d'Arrhénius, je pense que dans ces sortes de problèmes, il y a lieu, en dehors du point de vue de l'activation purement énergétique (ici

le complément critique d'énergie serait négatif), de faire entrer aussi en ligne de compte d'autres considérations, et, en particulier, les questions de structure. On constate, d'une manière générale, que les réactions d'oxydation par l'oxygène libre se montrent, sous ce rapport, exigeantes, et parfois même capricieuses. Aussi apparaît-il comme parfaitement possible que, dans l'espèce, telles configurations moléculaires de l'oxygène et de l'oxyde azotique s'ajustent mieux que telles autres à mesure que s'abaisse la température, ce qui doit se traduire par une accélération de la réaction.

M. Swarts. — Je voudrais poser à M. Perrin une deuxième question.

Il nous a montré que la fluorescence diminuait dans certains cas à mesure que la concentration de la solution croît.

Il me paraît que l'on pourrait trouver l'explication en admettant le mécanisme suivant La molécule active ayant atteint un niveau critique supérieur A_1 peut revenir au niveau de stabilité soit directement, soit en deux étapes [1]. Le retour direct se faisant avec un dégagement d'énergie plus grand, ou bien il se produit une fluorescence de trop haute fréquence pour être perçue. ou bien l'énergie perdue se retrouve sous forme d'énergie cinétique. Or, il est bien connu que les réactions par étapes successives ne sont possibles que sous l'impulsion initiale, l'ébranlement moléculaire qui les provoque n'est pas trop violent Une accélération trop grande entraîne l'évolution immédiate vers le niveau d'énergie minimum I.

L'ébranlement par choc entraînerait une accélération telle que le retour à l'état initial se ferait sans étape; il doit être d'autant plus fréquent que les molécules actives sont à plus haute concentration. Il est bien entendu qu'il ne s'agit pas des chocs assez violents pour fournir le complément critique d'énergie. En l'absence de chocs, le retour spontané se fait par étapes et ainsi s'explique que les cristaux ou les corps à structure rigide, tels le phénan-

[1] Seules l'une ou l'autre des étapes $A_1 \rightarrow A_2$ ou $A_2 \rightarrow I'$ donnerait lieu à un phénomène de fluorescence visible et pourrait être franchie par déclanchement spontané.

thrène vitreux, sont fluorescents, tandis que les solutions concentrées ne le sont pas.

M. Perrin. — Je considère comme très possible (et peut-être fréquente) l'existence de plusieurs états critiques avec retour éventuel par étapes discontinues de l'état le plus riche en énergie.

Mais quand une substance a été excitée, disons par du rouge, et qu'elle émet une fluorescence rouge de fréquence sensiblement égale, il n'y a plus de place pour des étapes intermédiaires.

Si elle a été excitée (comme il arrive) par de l'ultraviolet ν (deuxième temps d'excitation) et que la fluorescence observée soit rouge, je pense qu'il y aura aux grandes dilutions, suivant les molécules :

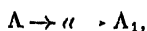
a. Chute directe vers l'état ordinaire (fluorescence ultraviolette sensiblement de fréquence ν;

b. Chute du niveau supérieur dans le niveau moyen avec fluorescence (infrarouge), en tous cas de fréquence sensiblement égale à $\nu_2 - \nu_0$;

c. Chute du niveau intermédiaire au niveau ordinaire avec fluorescence ν_2 (fluorescence rouge), et je pense que l'influence du rapprochement joue pour chacun de ces trois passages suivant le mode que j'ai indiqué.

M. Lowry. — Les phénomènes discutés par M. Perrin sont assez distants des types de transformations chimiques qui m'intéressent particulièrement. Je ne peux pas admettre que l'action d'un accumulateur électrique dépende soit des chocs des radiations et les mêmes remarques s'appliquent à toutes les transformations que peut englober le proverbe « chemical action is reversed electrolysis » (Armstrong).

M. Perrin écrit la réaction

$$A \rightarrow a \rightarrow A_1,$$

comme si elle représentait une véritable transformation chimique, c'est-à-dire comme si une transformation isomérique pouvait avoir lieu dans la molécule isolée : ceci, dans mon opinion, est simplement un phénomène imaginaire, à moins de considérer l'activation $A - a$ comme une transformation isomérique. Les trans-

formations isomériques les plus faciles sont celles qui comprennent la migration d'un proton, et on a prouvé successivement qu'elles ne sont pas spontanées. Je pense que les seuls changements qui peuvent avoir lieu dans une molécule simple sont des changements radioactifs.

M. J. Perrin. — 1° C'est, au contraire, dans le cas d'influence électrique dont parle M. Lowry que la théorie radiochimique s'applique le plus intuitivement : il suffit, par exemple, dans le cas le plus simple (un électron tourne autour d'un proton), de nous rappeler que la théorie de Bohr a pu relier de façon quantitative et parfaite les discontinuités possibles aux lumières (raies de l'hydrogène), émises ou absorbées;

2° Il est indifférent à mes raisonnements qu'il existe ou n'existe pas de réactions monomoléculaires spontanées $A \rightarrow A'$. Ces raisonnements admettent seulement comme nécessaire la réaction non directement constatable $A \rightarrow a$ imaginée par Arrhénius (activation d'une molécule ordinaire).

M. H.-E Armstrong. — J'ai été très frappé des conceptions de M. Perrin et je me demande si elles n'appartiennent pas à un monde idéal.

Il semble qu'en ce monde il n'existe rien de semblable à une réaction unimoléculaire et peut-être même qu'une réaction bimoléculaire n'existe pas Il y a beaucoup de faits montrant que dans tous les cas la transformation a lieu dans un système complexe conducteur au courant et comprenant au moins trois composants

Il y a des raisons de croire que les molécules ne réagissent pas à l'état gazeux, mais seulement en solution liquide ou dans une phase liquide à la surface solide Prenons le cas le plus simple la formation de l'eau $(H^2O)^2$ à partir de molécules simples H^2O : celle-ci a lieu simplement au contact d'une surface solide.

Je voudrais rappeler à M. Perrin l'explication du phénomène donné par M. Hewitt montrant que le phénomène a le caractère d'un composé en chaîne et que celui-ci pourrait exister en deux formes isomères (isodynamiques). Ce phénomène comprendrait, sous l'influence de la lumière d'une forme à une autre : un changement oscillatoire continu.

M. J. Perrin. — Je remercie particulièrement M. Armstrong de son opinion bienveillante. Pour ce qui regarde les objections qu'il m'adresse, je présume bien qu'il existe en milieu homogène des réductions monomoléculaires chimiquement décelables surtout aux températures élevées, mais cela n'est pas du tout essentiel dans ma théorie. Seule la réaction moléculaire d'*activation* exprimée par Arrhénius n'est indispensable et celle-ci, qui est suivie par la régénération de la molécule ordinaire, n'est pas chimiquement décelable. Elle l'est physiquement, grâce à la fluorescence émise pendant cette régénération et qui marque cette régénération discontinue par une série de réactions monomoléculaires inverses non chimiquement décelables.

LES

RÉACTIONS INTERMÉDIAIRES

DANS LA CATALYSE

PAR M. ANDRÉ JOB,
Professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers.

On a beaucoup écrit sur la catalyse dans de nombreux mémoires et dans d'excellents livres (1). Et malgré tant de faits observés et de théories émises, nous sommes forcés d'avouer que nous savons bien peu de chose sur la nature profonde des phénomènes. Les réflexions que nous allons présenter ici n'ont pas d'autre objet que de dégager quelques-unes des questions qui se posent avec le plus d'acuité et de faire toucher, pour ainsi dire, les plaies vives de notre ignorance. N'ayant pas de doctrine achevée, nous n'avons pas fixé rigoureusement la logique de notre exposé Nous demandons au lecteur d'en excuser l'apparent désordre

Tout d'abord, il convient de définir à nouveau ce mot de catalyse qui a pris, selon les auteurs, des significations si diverses Soit un système chimique isolé A qui, maintenu à la température t évolue lentement vers un état A'. Nous appellerons catalyseur toute substance qui, introduite *en petite quantité* dans le système *et maintenue avec lui à la température t*, accélère la transformation A → A'. Par exemple, soit un mélange d'hydrogène et d'oxygène ($2 H^2 + O^2$), à la température ordinaire, il ne donne même pas des traces décelables de vapeur d'eau. Mais qu'on y introduise une très petite masse de platine convenablement divisé

---

(1) *Voir* notamment PAUL SABATIER, GERTRUD WOKER, ERIC K. RIDEAL et HUGH S' TAYLOR.

maintenu à la température initiale du système, la vapeur d'eau apparaîtra peu à peu et la réaction se poursuivra jusqu'à la consommation presque complète du mélange. Nous disons que le platine agit ici comme un catalyseur. Mais, supposons-le dans un état de division plus avancé encore, la réaction peut devenir si rapide que le platine s'échauffe et qu'il atteint ou dépasse 550°. Alors il enflamme tout le mélange comme le ferait une allumette ou une étincelle. Dès ce moment, nous avons atteint le seuil de température où la réaction s'accélère d'elle-même. *Nous ne savons plus s'il y a catalyse.* Enfin, considérons le même mélange à la température de 300°, la réaction génératrice d'eau est encore endormie. Introduisons du cuivre divisé maintenu à cette température La vapeur d'eau apparaît et la transformation se poursuit d'une façon continue. Nous avons reproduit avec le cuivre à 300° le même phénomène qu'avec le platine à la température ordinaire. Le mot de catalyse s'applique à nouveau.

Mais, dira-t-on, il y a entre ces deux exemples une différence profonde. Dans le premier cas, le platine semble demeurer tout à fait inaltéré soit en présence d'hydrogène, soit en présence d'oxygène à la température ordinaire. Tandis que le cuivre à 300° dans l'oxygène se transforme en oxyde de cuivre et à la même température l'hydrogène peut réduire l'oxyde formé. En sorte que la transformation ne présente plus aucun mystère Dès que la surface du cuivre se trouve exposée dans le mélange gazeux, quelques-unes des molécules d'oxygène qui viennent la frapper sont instantanément retenues à l'état d'oxyde. Mais cet oxyde à peine formé ne peut manquer de recevoir le choc des molécules d'hydrogène et il leur cède aussitôt son oxygène pour donner de la vapeur d'eau. — Où il n'y a pas de mystère, bien des auteurs eussent jadis conclu qu'il n'y a pas de catalyse. Au contraire, il y a tout avantage ici à ranger les deux phénomènes sous le même vocable. Nous ferons pressentir ainsi qu'une explication commune peut être valable pour les deux réactions. Et d'ailleurs, quand on examine les choses de près, on trouve que le mystère réside au fond dans les lois de l'action mutuelle des atomes et qu'il y a peut-être autant à espérer de la catalyse par le platine pour éclairer la formation de l'oxyde de cuivre que de celle-ci pour expliquer celle-là.

Bref, rappelons d'abord ce que nous savons de la réaction chimique afin de voir ensuite dans quel cadre les faits de catalyse viennent se placer.

Dans un précédent rapport, nous avons analysé les conditions essentielles de la réaction Soit un système chimique dans un premier état stable A, soit A′ un autre état stable du système. Pour observer la transformation A → A′, il faut, par un apport convenable d'énergie, amener successivement les molécules de A à une « forme mobile » d'où elles puissent instantanément réagir pour constituer finalement l'état A′. Et ceci doit créer au chimiste une double préoccupation : 1° reconnaître la configuration des formes mobiles et rapporter la mobilité à la structure; 2° déterminer en quantité et en qualité l'énergie nécessaire pour élever chaque molécule à l'état critique qui caractérise (ou qui précède) sa forme mobile. — D'après cela, nous pouvons déjà concevoir une première forme simple de catalyse où le catalyseur n'interviendrait que dans la transmission d'énergie. Guidé par les considérations de William C.-M.-C. Lewis et de Jean Perrin, nous avons montré comment cette intervention peut avoir lieu. Si l'énergie critique doit être fournie à la molécule sous la forme d'un quantum déterminé d'énergie rayonnante, nous pouvons trouver un intermédiaire précieux dans telle molécule étrangère qui soit capable de vibrer précisément à la fréquence utile. C'est le principe de l'activation photochimique dont M Jean Perrin démontrera lui-même ici le mécanisme.

Mais beaucoup plus souvent le catalyseur agira par sa structure pour abaisser l'énergie critique, c'est-à-dire la fréquence d'activation, c'est-à-dire la température de mobilité Et il suffit pour cela que sa présence impose ou, tout au moins détermine, entre l'état initial A du système et son état final F, une série d'états successifs B, C, D, E de potentiels décroissants En effet, si nous voulons passer directement de A à F, nous devrons chercher un état critique où la structure ne laisse plus reconnaître que les liaisons communes à A et à F, et plus cet état critique est éloigné de A et de F en structure plus il doit leur être supérieur en énergie. D'où la nécessité d'une fréquence élevée ou d'une haute température. Mais supposons qu'entre A et F, grâce à un artifice quelconque, on ménage le passage par des structures successives B,

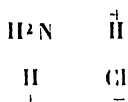
C, D, E, telles que de l'une à l'autre se conserve le plus grand nombre possible de liaisons communes; aussitôt nous aurons remplacé le complément critique de fréquence supérieure par une série de compléments critiques *probablement plus petits* et la température de réaction se trouvera de ce fait abaissée. Précisons davantage. Soit x le catalyseur que nous introduisons dans le système plus étendu A. Découpons A en p systèmes a dont la masse soit chimiquement équivalente à celle de x; s'il est possible de faire passer $a+x$ par une série d'états $b' \to c' \to d'$ qui l'amène finalement à $f+x$, il y a toute probabilité pour que la transformation $a+x \to f+x$ s'effectue à plus basse température que $a \to f$ et comme x va se trouver régénéré après chaque transformation partielle, nous passerons ainsi, à moins de frais, de pa à pf, c'est-à-dire de A à F.

Il reste pourtant un grave problème à résoudre, c'est de choisir le constituant x de telle façon que la structure $a+x$ soit mobile. Et c'est encore une fois tout le mystère de la réaction chimique qui se trouve en question. Que pourrons-nous faire, sinon choisir des exemples, les comparer entre eux et proposer des explications ? Nous savons bien qu'en précisant les hypothèses nous allons nous aventurer hors du terrain solide de l'expérience. Mais si ces hypothèses y ramènent et si elles peuvent suggérer des recherches, il n'est pas inutile que l'aventure soit tentée. Notre point de départ ne sera pas douteux. Nous savons aujourd'hui que les transformations chimiques, c'est-à-dire les réarrangements d'atomes ou de molécules se ramènent à des actions électriques, plus précisément, à des réarrangements d'électrons [1]. Et nous commençons aussi à nous faire une représentation des différentes formes possibles de l'édifice électronique. Nous attribuons à des liaisons de covalence la stabilité des molécules telles que CH^4 ou que $H^3C — CH^3$, tandis que nous voyons dans $\overset{+}{Na}Cl$ le simple rapprochement électrostatique de l'ion $\overset{+}{Na}$ et de l'ion $\overset{-}{Cl}$. $\overset{+}{Na}Cl$ est le type d'une structure mobile, CH^4 celui d'une structure

[1] Il faudrait citer ici l'adresse de Henry E. Armstrong à la *Chemical Society* en 1895 où, reprenant les idées de Berzélius et de Faraday, il exprimait déjà l'hypothèse que les réactions se ramènent à une sorte d'électrolyse interne.

stable. Entre ces deux types se place une grande variété de types intermédiaires, tels que les complexes de la chimie minérale, et c'est justement sur ces types intermédiaires que nous pourrons espérer saisir les modalités du passage de la structure stable à la structure mobile ([1]). En attendant, et dans l'état d'ignorance où nous sommes encore, nous pouvons dire que partout où nous verrons tendance à l'ionisation, nous verrons aussi tendance à la mobilité.

Si donc nous voulons choisir d'abord des exemples simples, nous les prendrons là où l'ionisation sera la plus apparente. En cherchant parmi les réactions catalysées nous n'en avons pas trouvé de plus simple que celle-ci : on sait, d'après Baker, que les gaz NH^3 et HCl rigoureusement secs ne se combinent pas, mais qu'il suffit d'une trace de vapeur d'eau pour qu'aussitôt apparaisse le chlorure d'ammonium NH^4Cl Nous allons essayer de donner l'explication électronique de cette propriété singulière. Tout d'abord, faisons état des données qui démontrent que NH^3 est doué d'un moment électrique et donnons à cette molécule une dissymétrie ([2]) qui nous permettra de la représenter par un dipôle tel que $H^2\overset{-}{N}...\overset{+}{H}$. Vraisemblablement la molécule HCl est elle-même un dipôle $\overset{+}{H}\,\overset{-}{Cl}$. Rapprochons ces deux molécules, elles s'orientent de façon à juxtaposer les pôles contraires, et il est possible qu'elles restent ainsi temporairement liées Mais on voit que les pôles contraires étant en regard

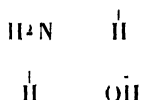
$$\begin{matrix} H^2N & \overset{+}{H} \\ \underset{+}{H} & \underset{-}{Cl} \end{matrix}$$

un réarrangement simple fait reparaître très aisément les molécules initiales. Et c'est pour cela, sans doute, que le complexe est instable. Nous n'obtiendrions rien de mieux si nous faisions intervenir une molécule d'eau sous la forme du dipôle hypothétique

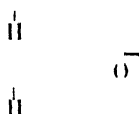
---

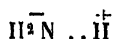
([1]) C'est ce qui donne tant de prix à la théorie de Kossel et à ses essais de détermination quantitative des stabilités.

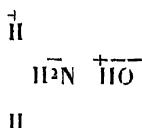
([2]) Les molécules activées sont sans doute plus dissymétriques encore que les molécules moyennes. Et c'est à elles que s'adressent les raisonnements qui vont suivre.

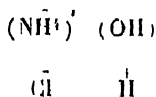
$\overset{+}{H}\ldots\overset{-}{O}H$, car nous verrions que le système

$$\begin{matrix} H^2N & \overset{+}{H} \\ \overset{+}{H} & \overset{-}{O}H \end{matrix}$$

tendrait de même à restituer NH^3 et H^2O. Mais il en sera tout autrement si, acceptant l'hypothèse la plus moderne des physiciens, nous faisons intervenir l'eau sous la forme du dipôle $\overset{++}{H^2}\ldots\overset{-}{O}$ plus exactement du triangle

$$\begin{matrix} \overset{+}{H} & \\ & \overset{=}{O} \\ \overset{+}{H} & \end{matrix}$$

En effet, si nous présentons ce dipôle en face de

$$H^2\overset{-}{N}\ldots\overset{+}{H}$$

nous voyons qu'aussitôt va se former le complexe

$$\begin{matrix} \overset{+}{H} & & \\ & H^2\overset{-}{N} & \overset{+}{H}\overset{=}{O} \\ H & & \end{matrix}$$

qui tend précisément à se résoudre en deux ions stables $(\overset{+}{N}H^4)$ et $(\overset{-}{O}H)$ et à former la molécule d'ammoniaque $(\overset{+}{N}H^4)(\overset{-}{O}H)$. Maintenant, rapprochons une molécule de $\overset{-}{Cl}\overset{+}{H}$, elle s'oriente pour donner le complexe

$$\begin{matrix} (\overset{+}{N}H^4) & (\overset{-}{O}H) \\ \overset{-}{Cl} & \overset{+}{H} \end{matrix}$$

et nous pouvons aisément concevoir que les ions Cl et $\overset{+}{H}$ se détachant l'un de l'autre, ce dernier complexe se résout en $(\overset{+}{N}H^4)\overset{-}{Cl}$ et la molécule stable H^2O. Ainsi la molécule d'eau se trouve régénérée à la fin de la réaction, et en somme elle

a simplement servi d'intermédiaire officieux entre les molécules NH^3 et HCl pour le réarrangement électronique qui les amène à la forme $(\overset{+}{NH^4})\,\overset{-}{Cl}$.

On ne manquera pas de remarquer combien notre explication est facilitée par l'hypothèse précise du dipôle $\overset{++}{H^2}\,\overset{--}{O}$. C'est dire que la donnée chimique vient confirmer cette hypothèse et qu'en vérité ce phénomène de catalyse donne une indication sur la structure de l'eau. Il serait bien désirable de pousser les investigations plus loin et de chercher d'autres catalyseurs pour la même réaction. On peut se demander, en effet, si ce rôle appartient exclusivement à des molécules du type $(\overset{++}{H^2})\,\overset{--}{R}$, et comment il faut les choisir pour qu'il se forme $(\overset{+}{NH^4})$ et $(\overset{-}{RH})$. Ceci fait comprendre toute l'étendue des problèmes que peut évoquer une réaction aussi simple [1]. Il nous sera, d'ailleurs, bien rarement donné de pouvoir nous représenter aussi clairement les phénomènes et la suite va montrer quelle incertitude pèse sur le mécanisme des réactions les plus familières.

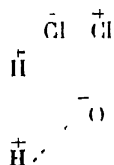
Nous avons approché la molécule d'eau d'une molécule hétéroatomique NH^3 et nous avons vu se former le complexe ionisé $NH^4\,OH$. Mais l'eau catalyse aussi la réaction $H^2 + Cl^2 \rightarrow 2\,HCl$. Il faut donc supposer qu'elle fixe aussi la forme active des molécules homéoatomiques comme Cl^2 ou H^2. L'activation du chlore est sans doute la plus facile et certainement elle a lieu sous l'influence de la lumière visible Nous lui supposerons donc une polarité (justifiée par son moment électrique) et nous la juxtaposerons à la molécule d'eau. Par exemple, nous la juxtaposerons au dipôle de l'eau de la façon suivante :

$$\overset{-}{Cl}\;\;\overset{+}{Cl}$$

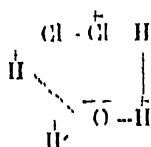
$$\overset{+}{H}$$

$$\overset{-}{O}$$

$$\overset{+}{H}$$

---

[1] Nous avons fait réagir $\overset{+}{H}\,\overset{-}{Cl}$ comme tel, mais il se peut bien qu'il réagisse lui-même en complexe avec l'eau, et probablement sous la forme $(O\overset{+}{H^4})\,\overset{-}{Cl}$.

(représentation en perspective, la droite Cl — Cl étant au-dessus du triangle H^2O). Ce complexe peut se résoudre en H Cl et Cl OH. Mais avant même qu'une telle résolution se produise, nous pouvons imaginer qu'une molécule d'hydrogène activée s'approche et que, sollicitée par la dissymétrie de Cl O, elle vienne se fixer sur ce côté Cl O du complexe (1)

$$
\begin{array}{ccc}
 & \mathrm{Cl} - \overset{+}{\mathrm{Cl}} & \mathrm{H} \\
\overset{+}{\mathrm{H}} & & | \\
 & \overline{\mathrm{O}} - \overset{+}{\mathrm{H}} & \\
\overset{+}{\mathrm{H}}' & &
\end{array}
$$

Alors, par un réarrangement électronique, l'ensemble se résout (avec rétablissement de la covalence entre Cl et H) en 2 H Cl et H^2 O.

Puisque l'eau coopère à la polarisation du chlore, il est au moins aussi vraisemblable qu'elle agit pour polariser la molécule d'oxygène O = O. Toute l'histoire de l'oxydation par l'oxygène libre montre que la molécule O = O réagit d'abord tout d'une pièce. Mais pour se fixer sur d'autres molécules, il faut qu'elle ait subi une ionisation commençante. Nous sommes tentés par exemple de supposer, ainsi que le fait Th Lowry pour l'éthylène, que la double liaison de covalence O = O donne lieu, par un nouvel arrangement, à une simple liaison de covalence avec apparition de charges opposées sur les deux atomes d'oxygène. La molécule $\overset{-}{\mathrm{O}} - \overset{+}{\mathrm{O}}$ ainsi polarisée peut se fixer sur le dipôle de l'eau, et c'est ainsi que la forme active de l'oxygène se trouve stabilisée et

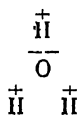
(1) En essayant de préciser les mécanismes, on se voit ainsi forcé, à chaque pas, de faire les hypothèses les plus téméraires. L'important est de ne pas en être dupe et de se rendre compte de tout ce qu'on introduit d'arbitraire dans le raisonnement. Au fond, ce qui est surtout arbitraire, et sans doute grossièrement approché, c'est de figurer la dissymétrie électronique d'une molécule activée de chlore ou d'hydrogène en la décrivant comme si elle était tout à fait ionisée. Pour le moment, nous sommes bien obligés de nous contenter de cette représentation simpliste en attendant que la physique nous apporte sur la structure des molécules des précisions plus grandes.

transportée (1). Dans ce sens, nous pouvons dire qu'il y a véritablement activation de l'oxygène par l'eau. Et nous voyons, en passant, comment s'explique la solubilité plus grande des formes actives. Si elles sont plus solubles, c'est qu'elles subissent plus aisément l'attraction électrostatique de la molécule du solvant.

***

S'il est vrai que la molécule d'eau facilite ainsi l'ionisation commençante (on pourrait dire la *subionisation*) d'autres molécules, il est logique de supposer que réciproquement des ions ou des groupes d'ions pourront contribuer à fixer des formes actives de la molécule d'eau. Et, en fait, il est à peu près certain que dans la catalyse hydrolysante nous assistons à des phénomènes de ce genre. Toutes les réactions d'hydrolyse en chimie organique sont catalysées par l'ion $\dot{\text{H}}$. Il faut donc bien supposer que son action s'exerce sur le réactif commun, c'est-à-dire sur l'eau. Ainsi l'ion $\dot{\text{H}}$ active la molécule d'eau, mais de quelle manière ? Quand on examine la plupart des réactions d'hydrolyse, on voit qu'elles se ramènent à la fixation d'un hydrogène sur une partie de la molécule et d'un oxhydrile sur l'autre. Cela fait d'abord penser à une action séparée des ions $\dot{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$ de l'eau, mais il faut expliquer comment un excès d'ions $\dot{\text{H}}$ y contribue.

Pour cela, nous adopterons cette hypothèse très vraisemblable que les $\dot{\text{H}}$ ne restent pas isolés au sein de l'eau et avec Kossel nous nous représenterons l'ion hydrogène sous la forme d'un complexe

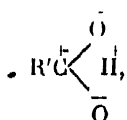
$$\begin{array}{c}\overset{+}{\text{H}}\\ \overset{=}{\text{O}}\\ \overset{+}{\text{H}}\quad\overset{+}{\text{H}}\end{array}$$

(1) Il est possible que l'activation de l'oxygène par le platine soit due à des complexes de ce genre Le platine est un élément d'une polarité hésitante, si bien qu'il n'est pas absurde de se représenter sur sa surface, distribués en échiquier, des couples d'atomes de platine de charges opposées, tels que $\dot{\text{P}}\text{t}\,..\,\bar{\text{P}}\text{t}$, sur lesquels viennent se fixer les molécules activées d'oxygène

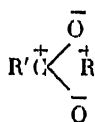
$$\bar{\text{O}}-\overset{+}{\text{O}}$$

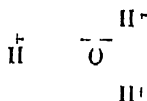
C'est le commencement d'une oxydation du platine.

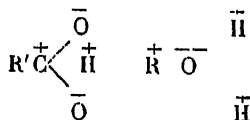
A présent, il nous reste à comprendre comment ce complexe peut venir se présenter devant la liaison qu'il doit hydrolyser. Pour expliquer sa juxtaposition, il est commode de supposer que ce complexe (*activé*) peut prendre une forme dissymétrique. Supposons que l'activation ait écarté davantage l'un des $\overset{+}{H}$ de l'oxygène. Si, de plus, nous imaginons dans la molécule adverse une dissymétrie dans les charges électriques, la juxtaposition devient aussitôt possible et il ne restera plus qu'à expliquer le réarrangement électronique dans le complexe nouveau.

Soit un éther-sel R' COOR. Adoptons la représentation de Th. Lowry pour l'acide

$$R'\overset{+}{C}\left\langle\begin{array}{l}\overset{-}{O}\;\overset{+}{H},\\ \overset{-}{O}\end{array}\right.$$

appliquons-la aussi à la forme active de l'éther

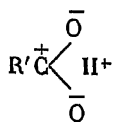
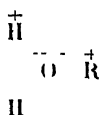
$$R'\overset{+}{C}\left\langle\begin{array}{l}\overset{-}{O}\;\overset{+}{R}\\ \overset{-}{O}\end{array}\right.$$

L'ion dissymétrique

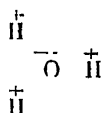
$$\overset{+}{H}\qquad \overset{--}{O}\begin{array}{l}\overset{+}{H}\\ \\ \overset{+}{H}\end{array}$$

se juxtapose de la façon suivante :

$$R'\overset{+}{C}\left\langle\begin{array}{l}\overset{-}{O}\;\overset{+}{H}\\ \overset{-}{O}\end{array}\right.\qquad \overset{+}{R}\;\overset{--}{O}\begin{array}{l}\overset{+}{H}\\ \\ \overset{+}{H}\end{array}$$

et le système nouveau se résout en l'acide

$$R'\overset{+}{C}\left\langle\begin{array}{l}\overset{-}{O}\;H^{+}\\ \overset{-}{O}\end{array}\right.$$

et le complexe

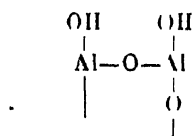
$$\begin{matrix} \overset{+}{H} & & \\ & \overset{--}{O} & \overset{+}{R} \\ H & & \end{matrix}$$

Finalement, par réaction de ce complexe sur l'eau, nous trouverons de l'alcool ROH et l'ion hydrogène régénéré

$$\begin{matrix} \overset{+}{H} & & \\ & \overset{--}{O} & \overset{+}{H} \\ \overset{+}{H} & & \end{matrix}$$

Une fois encore, nous sommes obligés de remarquer ce qu'il y a d'arbitraire dans nos hypothèses, car c'est *a priori* que nous nous représentons ainsi un mode de dissymétrie de l'ion hydrogène. Mais notre raisonnement aboutit à un résultat instructif; il nous fait prévoir l'existence d'un complexe transitoire entre l'$\overset{+}{H}$ et l'alcool; or, on connaît le résultat des travaux de Goldschmidt et de ses élèves sur l'éthérification catalysée par les ions hydrogène; il est conduit à supposer précisément que le proton $\overset{+}{H}$ contracte avec l'alcool une combinaison temporaire et que ce complexe réagit ensuite sur l'acide D'autres ions que l'ion hydrogène et même des molécules peuvent catalyser l'hydrolyse, dans chacun des cas il y aurait à faire une discussion de ce genre, et en particulier pour les ions $\overset{-}{OH}$.

Il y a maintenant d'autres catalyseurs d'hydrolyse dont l'action serait particulièrement intéressante à étudier : ce sont les diastases. Ce qui doit nous frapper tout d'abord, c'est leur caractère spécifique. Soit, par exemple, l'éthylglucosidase β de Bourquelot, elle est capable d'hydrolyser au sein de l'alcool l'éthylglucoside β et non l'éthylglucoside α Le caractère spécifique de cette action semble indiquer qu'elle s'exerce surtout sur la molécule organique et qu'elle la prépare à réagir sur l'eau; c'est-à-dire que, dans notre représentation des phénomènes, nous pouvons nous figurer qu'elle favorise l'ionisation de la liaison hydrolysable. Quelle fonction chimique faut-il attribuer aux hydrolases ? C'est un des plus graves problèmes de la chimie biologique; nous serions assez enclins à supposer que quelques-unes au moins

d'entre elles peuvent donner naissance à des ions amphotères. Imaginons un amino-acide qui soit a la fois base faible et acide faible et qui ait une tendance à peu près égale à s'ioniser par le côté basique et par le côté acide; on concevra aisément que ces ions présentent une polarité électrique et *pour une configuration convenable* de la molécule ils pourront se juxtaposer à la liaison hydrolysable; ils la maintiendront ainsi dans sa forme activée. Bien entendu, ces ions amphotères ne pourront subsister que pour des conditions bien déterminées de milieu et ainsi s'expliquerait la sensibilité des catalyseurs biologiques au p_H de la solution [1].

Un amphotère de cette sorte puisqu'il a tendance à reprendre à la fois un ion $\overset{+}{H}$ et un ion OH est évidemment préparé à reprendre une molécule d'eau ou à faciliter la réaction inverse de l'hydrolyse. C'est ainsi qu'on voit les glucosidases de Bourquelot provoquer aussi bien la synthèse du glucoside ou son dédoublement. Cette hypothèse, qu'il est bien difficile pour le moment de préciser davantage, trouve peut-être une confirmation dans la remarque suivante : l'abbé Senderens, étudiant la formation des éthers-oxydes par le passage des vapeurs d'alcool sur différents oxydes catalyseurs, trouve que l'alumine dépasse de beaucoup tous les autres par son activité; or l'alumine à la température où l'on opère, vers 250°, est encore hydratée et hydratable, et l'on peut très bien se la représenter sous la forme

```
OH     OH
|      |
Al—O—Al
|      |
       O
       |
```

prête à donner aussi bien un aluminate ou un sel d'alumine.

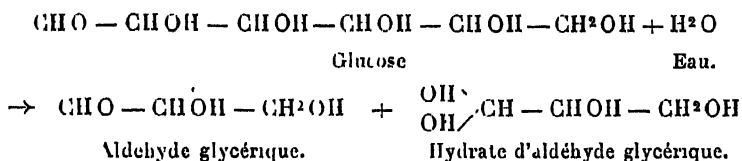
Les migrations simultanées de l'hydrogène et de l'oxhydrile ont une telle importance dans les phénomènes biologiques qu'on ne saurait trop encourager les efforts des chercheurs pour créer méthodiquement des catalyseurs de constitution connue qui soient capables de simuler l'action des diastases. Le problème de la fermentation alcoolique est particulièrement attachant, et, d'après les données dès maintenant acquises, on entrevoit une explication prochaine et peut-être une imitation possible du phé-

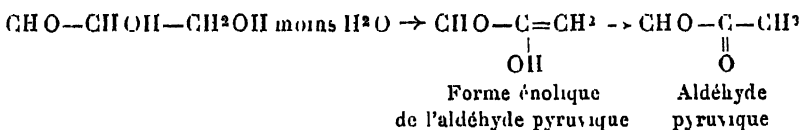
---

[1] Bourquelot y insiste en particulier pour l'action de l'éthylglucosidase.

nomène naturel. Cet ensemble complexe qu'on appelle la zymase conduit très probablement le système glucose à un état intermédiaire où apparaît de l'acide pyruvique. Il n'est peut-être pas indifférent de remarquer qu'on pourrait passer assez simplement du glucose à l'aldéhyde pyruvique en supposant une hydrolyse suivie d'une déshydratation. En effet, si nous hydrolysons la liaison centrale de la molécule du glucose, nous provoquons précisément une réaction inverse de l'aldolisation et nous faisons apparaître deux molécules d'aldéhyde glycérique :

$$\underset{\text{Glucose}}{CHO - CHOH - CHOH - CHOH - CHOH - CH^2OH} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Aldéhyde glycérique.}}{CHO - CHOH - CH^2OH} + \underset{\text{Hydrate d'aldéhyde glycérique.}}{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!>\!CH - CHOH - CH^2OH}$$

A présent, imaginons qu'on soit capable de déshydrater l'aldéhyde glycérique, on aboutirait à l'aldéhyde pyruvique

$$CHO-CHOH-CH^2OH \text{ moins } H^2O \rightarrow \underset{\text{Forme énolique de l'aldéhyde pyruvique}}{CHO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH^2} \rightarrow \underset{\text{Aldéhyde pyruvique}}{CHO-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH^3}$$

Voici donc un double problème posé aux chercheurs.

1° Trouver un catalyseur d'hydrolyse capable de désaldoliser le glucose;

2° Trouver un catalyseur de déshydratation capable d'enlever une molécule d'eau à l'aldéhyde glycérique. Il n'est pas absurde de supposer que dans la zymase un catalyseur unique présente cette double fonction

Maintenant nous allons risquer une hypothèse un peu téméraire, mais assez suggestive. Donnons-nous une molécule d'aldéhyde acétique (qui se trouvera plus tard régénérée) et rapprochons-la d'une molécule d'hydrate d'aldéhyde pyruvique Imaginons à présent un catalyseur capable de prendre deux atomes d'hydrogène à l'hydrate d'aldéhyde pyruvique et de les porter sur l'aldéhyde acétique, nous faisons apparaître simultanément une molécule d'acide pyruvique et une molécule d'alcool (type de la réaction de Cannizzaro). Enfin, trouvons une carboxylase,

semblable à la carboxylase de la levure; nous dédoublons l'acide pyruvique en acide carbonique d'une part et, d'autre part, en aldéhyde acétique qui se trouve régénérée [1].

La carboxylase artificielle est dès à présent trouvée. Erich Müller et Friedrich Müller ont démontré récemment (*Zeitschrift für Elektrochemie*, janvier 1925) que l'osmium, le palladium ou le ruthénium très divisés dédoublent à 100° une solution aqueuse d'acide pyruvique en acide carbonique et aldéhyde acétique. Nous devons, d'ailleurs, signaler qu'Erich Müller avait préalablement étudié les transformations très variées que déterminent ces catalyseurs métalliques sur l'acide formique et sur l'aldéhyde formique; il a même réalisé en liqueur alcaline, sous l'influence du rhodium très divisé, une véritable réaction de Cannizzaro entre deux molécules d'aldéhyde formique. Dans le cas de l'aldéhyde formique le déplacement de l'hydrogène est peut-être particulièrement facile, il n'est pas certain que la méthode puisse être étendue à d'autres aldéhydes; néanmoins, il y a là une indication bien précieuse. Remarquons que le dédoublement de l'acide pyruvique est lui-même la conséquence d'une migration (interne) d'hydrogène et il n'est pas étonnant qu'un même catalyseur hydrogénant ou déshydrogénant, comme le sont les métaux congénères du platine, puisse catalyser les deux réactions. On peut maintenant se demander si la carboxylase naturelle n'est pas de même nature que, ou ne coïncide pas avec la diastase qui, dans notre hypothèse, déterminerait une réaction de Cannizzaro

Ajoutons, d'ailleurs, que le catalyseur artificiel d'Erich Muller n'est peut-être pas le métal lui-même ainsi qu'il le pense; l'opération ne réussit que si ce catalyseur est préparé au sein de la solution même par réduction d'un sel du métal au moyen de l'aldéhyde formique. On obtient ainsi un réactif extrêmement divisé et Erich Muller croit que c'est là une condition nécessaire pour que le catalyseur s'insinue dans les replis des molécules qu'il

[1] L'aldéhyde acétique serait donc l'un des catalyseurs de la fermentation alcoolique; dans la nature, au début de la fermentation, des traces d'aldéhyde acétique peuvent très bien se produire par l'oxydation en présence de l'air de l'aldéhyde pyruvique, oxydation suivie de la décomposition de l'acide pyruvique.

doit briser Mais il est bien possible que les circonstances mêmes où il opère fassent apparaître, non pas un réactif vraiment métallique, mais un métal-porteur de sous-oxyde [1].

On nous permettra d'insister sur le rôle important que peut jouer un catalyseur capable de favoriser la migration de l'hydrogène. Les diastases dites oxydoréductrices que l'on a signalées en chimie biologique paraissent douées d'une fonction analogue. Et ce qui le donne à penser, c'est que, dans les cas les plus caractéristiques, on assiste à des phénomènes exactement semblables à ceux que nous venons de décrire. Ainsi, les aldéhydes-mutases ou aldéhydases étudiées par Batelli et Stern et par Parnas catalysent précisément une réaction de Cannizzaro comme le fait, d'après notre hypothèse, l'un des constituants de la zymase [2].

*
* *

D'après ce qui précède, nous avons vu dans la catalyse la révélation possible des formes actives de l'eau et des molécules hydrolysables Une étude de l'eau oxygénée et de ses réactions conduirait probablement à des considérations du même genre Mais le domaine qui a été le plus exploré du point de vue de la catalyse, c'est celui de l'oxydation Ici des précisions sont tout d'abord nécessaires, car sous le mot d'oxydation on couvre un très grand nombre de phénomènes très différents Il y a des phénomènes dits d'oxydation où n'intervient pas du tout l'oxygène, d'autres où il intervient indirectement, d'autres enfin où il agit seul par réaction primaire. En chimie minérale, l'oxydation est généralement caractérisée par le changement d'électrovalence d'un atome métallique Ce qu'il importe donc avant tout de comprendre, ce sont les modalités d'un tel changement et les circonstances qui le déterminent. Par exemple, on peut se demander comment un sel ferreux peut devenir ferrique, un sel chromeux chromique, un sel cobalteux cobaltique, etc Ce qu'on retiendra surtout de la grande variété

(1) Willstätter et Vavon ont insisté sur le fait que l'oxygène est nécessaire dans la catalyse hydrogénante par le platine

(2) Dans cet ordre d'idées, signalons aussi la diastase oxydoréductrice du lait frais (Norgan, Stewart et Hopkins, *Proc Roy Soc.*, (B), t. 94, 1922, p. 109).

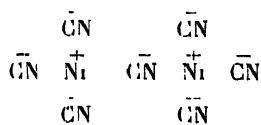
des faits étudiés, c'est que le changement de valence semble déterminé par une sorte de tendance irrésistible à former certains complexes de coordination. Ainsi, l'ion cobalteux ne passe pas à l'état cobaltique s'il est en solution de sulfate neutre, mais qu'on ajoute de l'ammoniaque au système, à cause de la stabilité des ions complexes de cobaltammine, le changement d'électrovalence sera aussitôt facilité. Citons un cas plus caractéristique encore : l'ion complexe du cobalticyanure est d'une telle stabilité que si l'on prépare le cobaltocyanure $\left|\mathrm{Co}(\mathrm{CN})^6\right| \mathrm{K}^4$, l'ion cobalteux rejette aussitôt un électron pour passer à l'état cobaltique, et, s'il n'y a pas d'oxygène présent dans le système, les électrons passent sur les ions hydrogène de l'eau avec libération de gaz hydrogène. Examinons de plus près cet exemple qui paraît simple; il semble que dans un complexe coordonné d'indice 6 le cobalt soit sollicité vers la valence 3; tout réactif qui favorisera la formation d'un tel complexe activera donc l'ion cobalteux et le déterminera vers l'état cobaltique. Et si, par chance, ce réactif peut se trouver régénéré après la transformation, nous pourrons assister à une véritable réaction catalytique. Pour le cobalt, en particulier, nous ne croyons pas qu'on ait étudié un mécanisme de ce genre, mais nous avons eu la bonne fortune de le réaliser dans notre laboratoire pour le nickel et l'on va voir que cet exemple est particulièrement suggestif.

En étudiant les propriétés du nickel 1 tricyanure de potassium $\left[\overset{+}{\mathrm{Ni}}(\overset{-}{\mathrm{CN}})^3\right]^{=} \mathrm{K}^2$, nous avons reconnu (¹) qu'il se conserve parfaitement en solution dans l'eau à l'abri de l'oxygène, mais qu'il suffit d'introduire dans le système une très petite concentration d'ions $\overset{-}{\mathrm{CN}}$ pour qu'on voie aussitôt apparaître de l'hydrogène et que le nickel passe de la valence 1 à la valence 2 avec apparition de cyanure $\mathrm{Ni}(\mathrm{CN})^2$ et de nickel 2 tétracyanure $\left[\mathrm{Ni}(\mathrm{CN})^4\right] \mathrm{K}^2$. La réaction se poursuit à l'abri de l'oxygène jusqu'à transformation totale; les quelques ions $\overset{-}{\mathrm{CN}}$ introduits servent donc de catalyseurs. De quelle manière ? L'analogie avec la réaction du cobaltocyanure sur l'eau n'est pas douteuse et il est naturel de supposer que l'ion $[\overset{+}{\mathrm{Ni}}(\overset{-}{\mathrm{CN}})^3]^{=}$ du nickel monovalent doit former avec les

---

(¹) André Job et André Samuel, *Comptes rendus*, t. 177, p. 188.

ions $\bar{CN}$ un ion complexe de coordination supérieure dans lequel le nickel est sollicité vers la valence 2. Serait-ce simplement l'ion stable $[\overset{++}{Ni}(\bar{CN})^4]$ du nickel 2 tétracyanure ordinaire ? Certainement pas, car l'ion $\bar{CN}$ retenu définitivement dans ce complexe stable de coordination 4 ne serait plus régénéré en tant que catalyseur. Les choses se passent sans doute tout autrement. Il est probable qu'entre deux ions $[\overset{+}{Ni}(\bar{CN})^3]^=$ un ion $\bar{CN}$ vient se placer qui sert de liaison aux deux noyaux de nickel et qu'il se forme de la sorte un complexe géminé (1).

$$\begin{array}{ccccc} & \bar{CN} & & \bar{CN} & \\ \bar{CN} & \overset{+}{Ni} & \bar{CN} & \overset{+}{Ni} & \bar{CN} \\ & \bar{CN} & & \bar{CN} & \end{array}$$

Dans ces conditions, le nickel sollicité par un indice de coordination supérieur, par la stabilité de l'ion $[\overset{++}{Ni}(\bar{CN})^4]^=$ et par celle du cyanure insoluble Ni $(CN)^2$ expulse un électron pour devenir divalent, si bien que le complexe instable se résout en donnant l'ion $[\overset{++}{Ni}(\bar{CN})^4]$, le précipité Ni $(CN)^2$ et l'ion $\bar{CN}$ *qui se trouve régénéré* (2), en même temps il se dégage de l'hydrogène du fait des électrons libérés qui ont passé soit sur les ions hydrogène de l'eau, soit sur les ions $\overset{+}{K}$.

Notons ici le caractère spécifique du catalyseur $\bar{CN}$ pour cette réaction particulière. Nous avons essayé de le remplacer par des ions négatifs variés, aucun n'a pu jouer le même rôle.

Pourtant, il est un moyen de déterminer immédiatement le changement de valence, c'est de mettre les ions $[\overset{+}{Ni}(\bar{CN})^3]$ en présence d'oxygène. Cela nous conduit à supposer que l'oxygène peut aussi former avec eux un complexe temporaire, et puisque nous savons que la molécule d'oxygène se fixe toujours en bloc,

(1) Des complexes de ce genre ne sont pas rares, et nous avons précisément trouvé qu'il s'en forme un par l'intermédiaire de l'hydroxylamine dans l'oxydation du nickel 1 tricyanure en présence de ce réactif.

(2) On connaît en chimie organique un exemple de catalyse par les ions $\bar{CN}$, c'est la réaction génératrice de la benzoïne à partir de l'aldéhyde benzoïque en présence de KCN. Il ne semble pas qu'il y ait analogie entre les deux mécanismes.

nous pourrons, dans une approximation grossière, nous représenter ce complexe de la façon suivante (I) :

(I)

CN
O CN
CN
CN
Ni O
CN Ni
CN

$$\mathrm{O + CN\overset{CN}{\underset{CN}{Ni}}\;O\;\overset{CN}{\underset{CN}{Ni}}CN} \qquad \text{(II)}$$

Le nickel, sollicité vers la valence 2 expulse alors deux électrons qui sont captés aussitôt par la molécule d'oxygène avec formation d'un atome neutre O et d'un ion $\bar{\mathrm{O}}$, d'où le complexe (II). Celui-ci, enfin, par hydrolyse donne

CN CN
OH
CN Ni Ni CN
OH
CN CN

qui se résout aussitôt en $\mathrm{Ni(CN)^2}$, $\mathrm{[Ni(CN)^4]}$ et 2OH. Bien entendu, l'atome neutre O ne peut subsister comme tel, il se porte immédiatement soit sur un autre atome semblable, soit sur l'eau qu'il transforme en peroxyde d'hydrogène, soit sur de nouveaux atomes de nickel monovalent dont il capte les électrons pour reformer

$$\mathrm{(\bar{C}N)^3\;Ni\;O\;Ni\;(CN)^3},$$

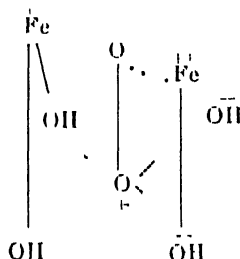
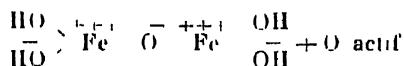
soit enfin sur un accepteur oxydable, s'il en existe un dans le système. Et nous avons là le schéma probable du phénomène d'oxydation le plus commun. On retrouve, d'ailleurs, ici la loi du mipartage de l'oxygène que nous avons eu l'occasion de vérifier dans l'autoxydation des sels de manganèse, de cobalt, de cérium, de vanadium et ce mi-partage ne se conçoit guère autrement que par la division de $\mathrm{O^2}$ en un ion $\bar{\mathrm{O}}$, nécessaire à la formation du

complexe de nickel divalent, et un atome neutre, éminemment actif, O.

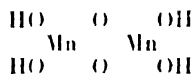
Nous pensons que l'oxydation de l'hydrate ferreux se fait suivant ce mécanisme, c'est-à-dire par la formation d'un complexe initial tel que celui-ci [1] :

Fe ; O . . Fe ; OH ; $\overline{OH}$; O ; OH ; $\overline{OH}$

qui se résout en

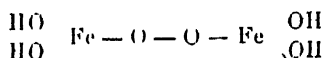
$$\begin{matrix} HO \\ \overline{HO} \end{matrix} \rangle \overset{++}{Fe} \; \overline{O} \; \overset{+++}{Fe} \begin{matrix} OH \\ \overline{OH} \end{matrix} + O \text{ actif}$$

[Nous omettons dans cette image les molécules d'eau qui peuvent venir autour des noyaux ferreux ou ferriques compléter la coordination. Et nous négligeons l'hydrolyse du dernier complexe qui peut aboutir à deux molécules Fe $(OH)^3$.]

On conçoit d'ailleurs que, dans certains cas, l'atome métallique du complexe soit capable d'expulser plus d'un électron. Et alors l'atome d'oxygène actif pourra se trouver capté sur place. Ainsi, pour le manganèse, qui peut passer de la valence 2 à la valence 4, on imaginera aisément un oxyde

$$\begin{matrix} HO & & O & & OH \\ & Mn & & Mn & \\ HO & & O & & OH \end{matrix}$$

du type Mn O^2, qui se résout par hydrolyse en 2 Mn $(OH)^4$. Et pour le cérium, qui peut passer de la valence 3 à la valence 6, un

---

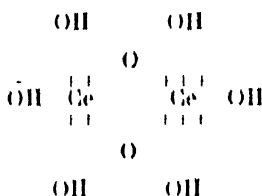
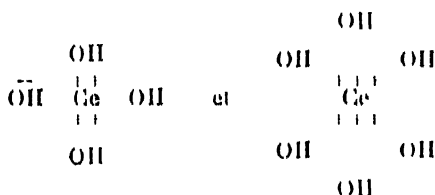
[1] Antérieurement (*voir* notre précédent Rapport), nous nous faisions une représentation différente où toutes les liaisons étaient des covalences

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} Fe - O - O - Fe \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Elle nous paraît maintenant moins satisfaisante

oxyde primaire du type Ce^2O^5

$$\begin{array}{ccccc} & OH & & OH & \\ & & O & & \\ OH & Ce & & Ce & OH \\ & & O & & \\ & OH & & OH & \end{array}$$

qui se résout par hydrolyse en

$$\begin{array}{ccc} & OH & \\ OH & Ce & OH \\ & OH & \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{ccc} & OH & \\ OH & & OH \\ & Ce & \\ OH & & OH \\ & OH & \end{array}$$

c'est-à-dire CeO^2 et CeO^3. Si, dans le système, nous avons introduit un accepteur oxydable, il y aura presque toujours activation de l'oxygène vis-à-vis de cet accepteur, soit qu'il puisse capter à temps un atome d'oxygène neutre, soit qu'il puisse réduire les suroxydes (du type MnO^2, ou Ce^2O^5, ou CeO^3, etc.). Et une oxydation catalytique sera possible si l'accepteur est capable de ramener tous les oxydes formés jusqu'au degré de valence primitif et de régénérer ainsi le réactif autoxydable [1].

Combien ces raisonnements sont encore incertains ! Mais c'est un résultat, pour l'avenir de la recherche, que de localiser, pour ainsi dire, nos ignorances. Et, d'après ce qui précède, il semble bien que l'une des plus graves soit celle du mécanisme qui détermine les changements d'électrovalence dans les complexes coordonnés. Quand on aura reconnu les lois de ce mécanisme, on sera bien près de comprendre, au moins dans le domaine de la chimie minérale, les rapports de la mobilité à la structure.

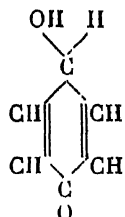
Il se peut très bien que dans la chimie du carbone le caractère autoxydable soit lié aussi à des changements de valence ou, au moins, à des déplacements d'électrons sur le carbone lui-même;

---

[1] *Voir* notre étude du cérium dans ses complexes carbonatés.

pour en discuter nous renvoyons au Rapport de M. Charles Moureu. En tout cas, sans préciser davantage, nous pouvons dire que la molécule activée pour l'autoxydation doit se trouver dans un certain état de déséquilibre électronique et, si nous trouvons des catalyseurs propres à favoriser ce déséquilibre, peut-être aurons-nous quelque indication sur ses modalités. Prenons des exemples.

L'hydroquinone en solution aqueuse devient autoxydable sous l'influence de traces d'alcali, et nous avons reconnu qu'il se forme de la quinhydrone. Il n'y a pas ici activation de l'oxygène comme il arrive sous l'influence d'un sel de manganèse ou d'un sel de cérium, mais bien activation de l'hydroquinone. Il faut donc penser que l'alcalinité favorise une tautomérisation de l'hydroquinone et l'on a émis l'hypothèse qu'elle prend la forme quinonique, plus vulnérable,

```
      OH  H
       \ /
        C
       / \
   CH||   ||CH
     ||   ||
   CH  \ /  CH
        C
        O
```

Par quel mécanisme ? Il serait prématuré de l'imaginer.

Notons ici que l'addition de soude à une solution d'hydroquinone à l'abri de l'air détermine une coloration jaune, et Euler et Van Bolin (*Z. Physik. Chem.*, 66, 1909, p. 71) l'attribuent justement à la forme quinonique. A notre avis, il est possible que la simple juxtaposition d'une molécule de soude ou de l'ion $\bar{OH}$ à une molécule d'hydroquinone détermine un phénomène d'halochromie.

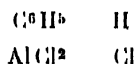
On sait en quoi consiste ce phénomène. Certaines molécules organiques incolores deviennent colorées en fixant par coordination la molécule d'un composé métallique. Par exemple, le triphénylchlorométhane est incolore, mais il se colore en jaune en présence de certains sels comme le chlorure d'étain $SnCl^4$ et le chlorure d'aluminium (1) et un grand nombre de cas analogues ont été observés, notamment parmi les cétones et les aldéhydes

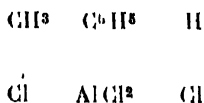
(1) *Voir* Norris et Sanders, *Am. Chem. Journ*, t. 25, 1901, et aussi Kermann et Wentzel, *Bër*, t. 34, 1902.

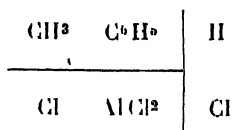
à noyaux aromatiques. Cette apparition de la couleur du fait de la coordination de la molécule organique avec la molécule minérale (toutes deux incolores) indique certainement que la molécule organique a pris une structure nouvelle. Tout se passe comme si en approchant la molécule minérale on tendait à modifier la répartition électronique sur la molécule adverse, et comme si l'on diminuait ainsi la fréquence de certaines vibrations caractéristiques, celles-là mêmes dont la résonance se traduit par les bandes d'absorption qui déterminent la couleur.

Ce qui nous importe du point de vue chimique, c'est de savoir si les molécules ainsi modifiées dans leur structure sont devenues plus actives. C'est bien ce qui se produit en effet : les formes colorées sont généralement plus oxydables. Il y a donc activation en même temps qu'halochromie et le sel métallique pourra servir de catalyseur à la condition toutefois que sa combinaison avec la molécule organique soit assez instable et permette sa régénération facile.

On peut légitimement étendre ces considérations à des cas où le phénomène caractérisé de l'halochromie n'a pas été reconnu. Par exemple, la benzine peut être oxydée par l'oxygène libre en présence de chlorure d'aluminium et transformée en phénol. Il est extrêmement probable que la benzine contracte une combinaison temporaire avec le chlorure d'aluminium et qu'elle prend dans ce complexe une structure plus mobile, plus propre à l'oxydation. Et, d'ailleurs, la même interprétation peut nous rendre compte de la réaction bien connue de Friedel et Crafts. Ainsi, sans donner des précisions que notre connaissance imparfaite de la structure du benzène n'autorise pas encore, on pourra bien se représenter un complexe

$$\begin{array}{ll} C^6H^5 & H \\ AlCl^2 & Cl \end{array}$$

et lui juxtaposer une molécule d'alcoylhalogène tel que le chlorure de méthyle

$$\begin{array}{lll} CH^3 & C^6H^5 & H \\ Cl & AlCl^2 & Cl \end{array}$$

il se produit ensuite un réarrangement

CH^3	C^6H^5	H
Cl	$AlCl^2$	Cl

avec résolution du système en toluène, acide chlorhydrique et chlorure d'aluminium qui se trouve régénéré.

D'une façon générale, on résume assez bien l'ensemble des faits observés en chimie en disant que le carbone a une grande tendance à se lier à d'autres atomes par covalence et que c'est la raison du peu de mobilité de ses composés. Au contraire, les éléments minéraux ont une tendance plus grande à se lier par électrovalence d'où une ionisation plus facile de leurs combinaisons. Et, par suite, pour donner de la mobilité aux composés du carbone, on a intérêt à y annexer plus ou moins étroitement des éléments minéraux. La conclusion, c'est que si l'on veut reconnaître plus aisément les lois de la mobilité des molécules organiques, c'est dans le domaine mixte des organométalliques qu'il faudra les chercher

C'est cette pensée qui a orienté nos recherches actuelles dans notre laboratoire [1], et nous avons pu récemment observer un mécanisme de catalyse qui montre bien, croyons-nous, tout le parti que l'on peut tirer de ces études

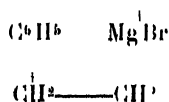
Le catalyseur que nous avons créé s'obtient en faisant réagir, au sein de l'éther à basse température, le bromure de phénylmagnésium $C^6 H^5 Mg Br$ sur le chlorure de nickel $Ni Cl^2$

Nous avons maintenant des raisons de penser qu'il se fait de la sorte un dérivé phénylé du nickel. Ce dérivé présente une activité chimique toute particulière il fixe aisément des molécules incomplètes telles que CO, NO, $C^2 H^4$, $C^2 H^2$, et l'hydrogène lui-même [2] La fixation de l'éthylène nous a paru particulièrement intéressante parce qu'elle permet une activation de ce composé. En effet, si l'on agite dans une atmosphère d'éthylène une solution éthérée contenant du $C^6 H^5 Mg Br$ et un peu de $Ni Cl^2$, on constate que l'éthylène est absorbé en quantité proportionnelle

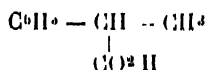
(1) A. Job et R. Reich, *Comptes rendus*, t. 177, p. 330

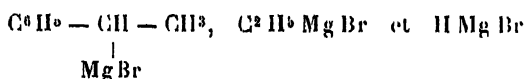
(2) A. Job et R. Reich, *Comptes rendus*, t. 177, p. 1439.

à la dose de magnésien (environ une molécule et demie de C^2H^4 par molécule de C^6H^5MgBr), et que l'on fixe ainsi dans le système plus de 40 molécules de C^2H^4 par atome de nickel. Notons que dans les conditions ordinaires, en l'absence de catalyseur, l'éthylène ne réagit pas sur C^6H^5MgBr. Il est donc activé par le dérivé phénylé du nickel, et la première hypothèse qui se présente à l'esprit est celle de l'activation habituelle de C^2H^4 que Th.-M. Lowry interprète avec beaucoup de vraisemblance par l'ionisation interne $\overset{|}{C}H^2 - \dot{C}H^2$. Le C^6H^5MgBr est très probablement activé par ionisation en $C^6H^5 \ldots \overset{|}{Mg}Br$. Il est donc tout naturel de supposer qu'il y a juxtaposition de ces molécules suivant le complexe

$$\begin{array}{cc} C^6H^5 & \overset{|}{Mg}Br \\ \overset{|}{C}H^2 & \!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\; CH^2 \end{array}$$

qui se réarrange en $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - MgBr$. On devrait obtenir ainsi le bromure de phényléthylmagnésium.

Les faits démentent formellement cette hypothèse En effet, si l'on traite par l'eau le produit de la réaction, on obtient, environ par tiers, de l'éthane, de l'éthylbenzène et du styrolène. D'autre part, si l'on traite par CO^2, on trouve de l'acide α-phénylpropionique

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - \underset{\displaystyle CO^2H}{\underset{|}{C}H} - CH^3 \end{array}$$

de l'acide propionique, de petites quantités d'acide formique et du styrolène. Il n'est pas douteux que le système après la réaction contient les magnésiens

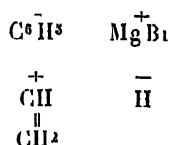
$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}H} - CH^3, \quad C^2H^5MgBr \quad \text{et} \quad HMgBr$$

plus du styrolène libre Remarquons surtout le magnésien HMgBr révélé par l'acide formique. Sa présence et celle du styrolène vont éclairer le mécanisme de la réaction.

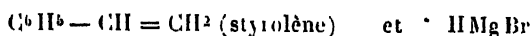
Pour nous le représenter, nous partirons de ce postulat que l'éthylène est activé par le catalyseur en $CH^2 = CH \ldots H$. Allons plus loin, et disons que l'activation se fait en donnant à H le

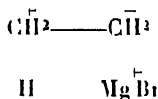
caractère négatif de l'hydrogène des hydrures (1). Écrivons donc la formule de l'éthylène ainsi activé :

$$CH^2 = \overset{+}{C}H \qquad \overset{-}{H}.$$

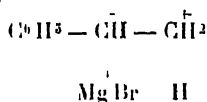
Dans ces conditions, la juxtaposition de l'éthylène à C^6H^5MgBr se fera de la façon suivante :

$$\begin{array}{cc} \overset{-}{C^6H^5} & \overset{+}{MgBr} \\ \overset{+}{CH} & \overset{-}{H} \\ \| & \\ CH^2 & \end{array}$$

et ce complexe se résoudra en

$$C^6H^5 - CH = CH^2 \text{ (styrolène)} \qquad \text{et} \qquad HMgBr$$

On ne sera pas étonné que le magnésien HMgBr soit particulièrement actif et qu'il puisse réagir sur les molécules communes d'éthylène qui se trouvent en abondance dans le milieu, et même sur le styrolène Avec l'éthylène, il se fait d'abord le complexe

$$\begin{array}{cc} \overset{+}{C}H^2 \text{———} & \overset{-}{C}H^2 \\ H & \overset{+}{MgBr} \end{array}$$

qui se transforme en $CH^3 - CH^2 - MgBr$.

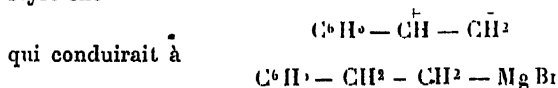
Avec le styrolène (2),

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - \overset{-}{C}H - \overset{+}{C}H^2 \\ MgBr \quad H \end{array}$$

(1) On a démontré, en effet, que l'hydrure de lithium fondu s'électrolyse et que l'ionisation se fait en $\overset{-}{H}$ et $\overset{+}{Li}$.

(2) On peut prévoir un autre mode d'ionisation de la double liaison du styrolène

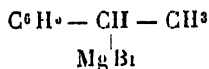
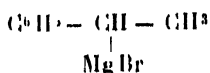
$$C^6H^5 - \overset{+}{C}H - \overset{-}{C}H^2$$

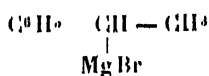
qui conduirait à

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - MgBr$$

Mais l'expérience montre que le produit principal de la réaction est bien l'isomère

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - CH - CH^3 \\ | \\ MgBr \end{array}$$

qui se transforme en

$$C^6H^5-\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{CH}}-CH^3$$

Les quantités obtenues de C^2H^5MgBr et de

$$C^6H^5-\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{CH}}-CH^3$$

sont à peu près équivalentes, c'est dire que les deux réactions de HMgBr sur l'éthylène d'une part et sur le styrolène d'autre part se font à peu près avec la même vitesse. On trouvera donc, après réaction sur l'eau, des quantités à peu près égales de styrolène, d'éthane et d'éthylbenzène Ce qui fait bien, conformément à l'expérience, trois molécules d'éthylène transformées pour deux molécules de C^6H^5MgBr mises en jeu

Nous étudions aussi dans les mêmes conditions l'activation de l'acétylène. Elle paraît se faire également sur un mode nouveau et l'on aboutit à des composés qui n'avaient pas été observés jusqu'ici.

Il y a plus d'un enseignement à tirer de cette étude. Tout d'abord, en ce qui concerne le catalyseur, il faudra maintenant expliquer par quel mécanisme il peut conférer à l'éthylène cette forme particulière d'activation, et comment il prépare, plutôt qu'il n'exécute, l'arrachement d'un atome d'hydrogène. Il faudra rapporter cette propriété à la constitution hypothétique du nickel phénylé. D'ailleurs, on peut aussi préparer des dérivés phénylés du même genre avec d'autres éléments que le nickel, notamment avec le cobalt, le fer, le chrome. La tâche s'impose de suivre dans ces différents cas l'activation de l'éthylène et ses modalités Peut-être changera-t-elle de caractère selon la nature de l'activateur.

Mais ce qui est sans doute plus instructif encore, pour l'orientation de nos méthodes, c'est cette observation que le bromure de phénylmagnésium qui sert ici à capter l'éthylène est un réactif de choix pour révéler la forme active à laquelle il sert d'accepteur Il nous la révèle parce qu'il est lui-même mobile, parce que nous connaissons sans ambiguïté son mode d'ionisation et enfin, parce que les composés obtenus se trouvent être, par leur structure, les témoins des réarrangements dont ils sont issus. Nous espérons

bien qu'en développant les recherches dans ce domaine, on pourra varier les espèces de molécules activées. Mais, d'autre part, on pourra varier aussi la nature de l'organométallique accepteur, soit par le changement du radical, soit par le changement du métal lui-même (zinc, fer, etc.). Et par un choix convenable des réactifs [1], on pourra faire servir la catalyse à déceler plus sûrement la structure des formes mobiles.

Nous avons dit au début de cette étude qu'elle montrerait combien notre science est incertaine et que nous aurions surtout à faire une sorte de bilan de notre ignorance. Cette ignorance s'est révélée, en effet, aux hypothèses que nous avons dû faire chaque fois que nous avons voulu préciser un peu notre représentation des phénomènes. C'est déjà faire une hypothèse arbitraire que de rapporter toutes les liaisons entre atomes à ces deux types nettement distincts de la covalence de G.-N. Lewis et de l'électrovalence de Kossel. Mais il faut bien nous résigner pour l'instant à ignorer les états intermédiaires; aussi nous n'avons pas hésité à donner des formules polaires à toutes nos molécules activées. Quelles sont les circonstances qui tendent à déterminer la polarité des molécules et qui préparent leur union en complexes ? Et comment prévoir pour chaque molécule, d'après sa structure, le meilleur mode d'activation ? Voilà l'une des premières questions qui se posent. Quelles sont les règles de stabilité des complexes et quelles sont les lois de ces réarrangements électroniques qui, d'une part, consolidant les liaisons de covalence, d'autre part, relâchant les attractions électrostatiques, déterminent les configurations nouvelles et font se résoudre le complexe initial en des molécules ou en des ions nouveaux ? La physique, plus tard, nous l'apprendra. Mais déjà les catalyseurs nous apparaissent précisément comme les intermédiaires officieux de ces réarrangements électroniques. Quand le chimiste étudie le jeu des mécanismes de catalyse et qu'il cherche à se les représenter, il prépare donc la voie au physicien. C'est ce que nous avons essayé de montrer ici, et qui, peut-être, justifiera les pages qu'on vient de lire.

---

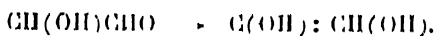
[1] En opérant aussi à basse température comme nous l'avons fait.

acétique dans le processus de la fermentation alcoolique du glucose. Cependant sa théorie se tient, et après tout, peut-être les choses se passent-elles comme il l'imagine, peut-être des traces d'acétaldéhyde catalysent-elles la fermentation. Ceci montre bien une fois de plus combien il est utile, dans tous les travaux de chimie, de prêter une grande attention aux moindres traces de substances présentes et de les rechercher avec soin, comme étant susceptibles de donner la véritable clef des phénomènes.

3° Je ferai une réflexion analogue à propos des délicates expériences de M. Job sur les complexes organométalliques. Il est probable que M. Job n'aurait pas réussi en particulier à expliquer d'une manière aussi satisfaisante la production de styrolène, d'éthane et d'acide α-phénylpropionique s'il n'avait pas fait soigneusement le bilan de l'opération, par où il a reconnu que ces trois corps prenaient naissance en proportion sensiblement équimoléculaire. Les rendements, voilà ce qu'il importe toujours de déterminer dans les réactions chimiques, faute de quoi les conclusions ne sauraient être fermes.

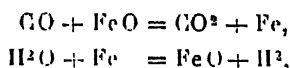
En somme, de plus en plus, si nous voulons réellement faire progresser la chimie, nous devons attacher et nous ne saurions trop y inciter aussi nos élèves à travailler moins en surface qu'en profondeur, en poussant à fond les investigations sur quelques cas bien choisis Nous pouvons être assurés d'ailleurs que l'étude approfondie d'un sujet particulier quelconque conduira toujours, de proche en proche, à la mise au jour de faits d'ordre général

M. E.-F. Armstrong. Le mémoire de M. Job est très suggestif et intéressant, mais je pense que les théories générales sur le terrain de la catalyse doivent considérer soigneusement les faits que la pratique a démontrée comme au-dessus de toute controverse. Par exemple, dans le cas de la fermentation alcoolique, il est presque certain que le premier pas de cette transformation est la conversion du glucose en une forme énolique.

$$CH(OH)CHO \rightarrow C(OH):CH(OH).$$

La seconde phase est tout à fait certaine, elle a été établie par de très nombreux chercheurs et consiste en une combinaison de

celle-ci avec l'acide phosphorique pour former un composé d'hexose phosphaté, que les recherches de Hardel ont fait connaître. C'est cette substance qui, subséquemment, subit un changement nouveau, indubitablement en composé à 3 atomes de carbone.

Comme exemple de l'influence de la nature du catalyseur dans un changement chimique, je citerai la réaction bien connue de l'eau $CO + H^2O = CO^2 + H^2$ en présence de fer (*Proc. Roy. Soc.*, t. 97 A, 1920, p. 260). Les réactions successives sont

$$CO + FeO = CO^2 + Fe,$$
$$H^2O + Fe = FeO + H^2,$$

alors qu'en présence de cuivre le cours de la transformation est totalement différent et conduit à la formation d'acide formique

$$CO + H^2O \rightarrow HCOOH$$

que le cuivre peut aussi dédoubler en acide carbonique et hydrogène .

$$HCOOH \rightarrow CO^2 + H^2$$

J'insiste sur ce que toute réaction sur une surface solide, dans les plantes ou dans les êtres vivants, est spécifique quant à l'agent qui le conduit ou l'influence et il est dangereux de généraliser sans une étude des faits dans chaque cas particulier

M. Job. — En ce qui concerne le phosphate dont je connaissais l'intervention, je m'imaginais qu'il joue le rôle de tampon pour assurer la constance du p_H. Au reste je ne prétends pas du tout que mon schéma simplifié puisse être entièrement adéquat aux faits, mais je le crois utile néanmoins par la nature des explications qu'il suggère.

M. von Euler. — J'ai été très intéressé par le rapport de M. Job, si plein d'idées sur la catalyse générale et sur la catalyse fermentative. Pour ce qui regarde la catalyse générale, je suis absolument d'accord avec M. Job sur le principe que le rôle du catalyseur réside dans une combinaison avec la substance et, par là, dans l'augmentation des ions réagissants, principe que je me suis efforcé de vérifier depuis 25 ans dans l'étude de l'hydrolise en

système homogène. M. Job tend d'employer ce principe pour éclairer la cinétique des réactions enzymiques et prend comme exemple l'hydrolyse des glucosides étudiée si brillamment par les recherches fondamentales de M. Bourquelot. Si j'ai bien compris M. Job, il imagine que la glucosidase se combine avec l'eau et la rend plus active. Sur ce point je voudrais seulement dire qu'il est difficile de tirer de cette manière de voir l'explication de la spécificité des enzymes. Quant aux glucosidases, nous pouvons mesurer exactement l'affinité entre la glucosidase β et le glucoside, comme nous l'avons établi, M. Joseph Bon et moi-même.

M Job nous donne aussi une hypothèse sur le mécanisme de la fermentation alcoolique ou plutôt un modèle qui fait ressortir les analogies entre la fermentation enzymaxique et une série de réactions qui mène le glucose à l'alcool et à l'acide carbonique. Ces analogies sont certainement des plus intéressantes, mais il ne faut pas oublier qu'elles ne sauraient être complètes. D'après M. Job, la fermentation commence par un dédoublement en 2 molécules à 3 atomes de carbone, par hydrolyse; en réalité, nous savons qu'il faut pour la réaction 2 catalyseurs : le phosphate et le cozymase. Cette phase de la réaction est spécifique. M. Job admet la formation de l'acide pyruvique et son dédoublement en acétalite libre et en acide carbonique, selon la théorie de Neuberg. Le progrès réalisé consiste dans l'étude comparative du dédoublement des sucres par la levure, d'une part, et par les tissus animaux, d'autre part. La levure forme l'acide pyruvique, le musc forme l'acide lactique et sur ce point, je suis d'accord avec M. Job qu'il faut être prudent dans la généralisation des théories.

Pour la fermentation alcoolique ainsi que je l'ai dit précédemment je considère moi-même mon explication comme trop simple, mais je crois néanmoins qu'on en retienne les idées directrices. Elles ne seront peut-être pas inutiles pour conduire à une explication meilleure.

En ce que concerne la glucosidase je suppose qu'elle peut s'unir avec l'eau, mais je m'imagine qu'elle doit aussi s'unir avec le sucre, de là son action spécifique.

M. Barger. — Il me semble, que les composés phosphorés du

sucre ne sont pas d'une importance excessive pour la théorie de M. Job, parce que celle-ci commence, si l'on peut dire, au stade où le sucre est déjà dédoublé en deux chaînes de 3 atomes chacune.

Je voudrais demander à M. Job comment il explique l'action de l'acétaldéhyde dans le cas où, comme on l'a observé en présence d'une grande quantité de sel alcalin (sulfite), on réaliserait un rendement industriel de 37 pour 100 de glycérine.

M. E.-F. Armstrong. — La formation du phosphate a un rôle essentiel que l'on ne pourrait sous-estimer.

M. Job. — Je ne suis pas étonné que si l'on supprime l'aldéhyde acétique on observe la formation d'une grande quantité de glycérine; en effet le catalyseur peut jouer son rôle tout aussi bien vis-à-vis de l'aldéhyde glycérique et la faire participer à une réaction de Cannizzaro. Il se produit alors de la glycérine.

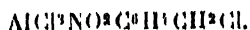
M. Boeseken. — Bien qu'il puisse paraître superflu de ma part d'ajouter quelque chose au beau rapport de M. Job sur la catalyse, qui m'a fait l'honneur de mentionner mes travaux, qu'il me soit permis de dire quelques mots de la signification des produits intermédiaires

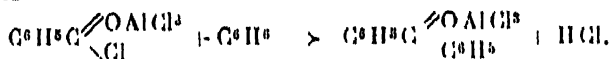
On a cru tout d'abord qu'en montrant la formation d'un pro duit d'addition d'une des molécules, au catalyseur, l'action catalytique serait expliquée. Mes études de la réaction de Friedel et Krafts ont conduit au résultat que l'action du chlorure d'aluminium est d'autant plus purement catalytique que la liaison intime du catalyseur aux molécules activées est moindre.

On peut, par exemple, obtenir le diphénylméthane à 0° C. avec une vitesse assez considérable en partant du chlorure de benzyle et du benzène et en y ajoutant une trace de chlorure d'aluminium. Cette substance ne se combine ni au chlorure de benzyle, ni au benzène. Avec du chlorure de *p*-nitrobenzyle et du benzène, il n'y a pas de réaction à 0° C, malgré la formation d'une combinaison moléculaire du catalyseur avec le chlorure nitré.

On peut dans ce cas particulier déceler aisément la cause de l'empêchement de la réaction. Tous les corps nitrés forment des produits d'addition avec le $Al Cl^3$.

Dans le chlorure nitré le catalyseur est donc lié à la molécule du côté opposé à celui qu'il doit activer

$$AlCl^3NO^2C^6H^4CH^2Cl.$$

Également dans le cas plus simple de la synthèse des cétones aromatiques

$$C^6H^5C\begin{matrix}\nearrow OAlCl^3 \\ \searrow Cl\end{matrix} + C^6H^6 \rightarrow C^6H^5C\begin{matrix}\nearrow OAlCl^3 \\ C^6H^5\end{matrix} + HCl.$$

La formation du produit additif ne donne pas une explication rationnelle de l'action catalytique. Ici le $AlCl^3$ est lié très probablement au groupe CO. Mais même s'il y avait une combinaison entre le catalyseur et les atomes activés, on pourrait dire que par cette liaison le catalyseur serait partiellement paralysé.

On peut donc admettre que la formation des produits additionnels entrave la catalyse proprement dite et que les catalyseurs jouent mieux leur rôle quand les produits d'addition ont un caractère éphémère.

Un examen plus approfondi de la synthèse des sulfones et des cétones aromatiques de M. Olivier nous a appris que la réaction bimoléculaire par exemple :

$$RCOClAlCl^3 + C^6H^6 \rightarrow RCOC^6H^5AlCl^3 + HCl$$

est accélérée brusquement, plus de 200 fois, si l'on ajoute un léger excès de $AlCl^3$ (un centième de molécule) au chlorure organique; cela s'explique par l'hypothèse que dans la formation du produit d'addition moléculaire, le catalyseur est fortement paralysé et le léger excès de $AlCl^3$, étant moins intimement lié, est capable de déployer une plus grande activité.

M. Olivier a montré que cet excès du catalyseur est également combiné dans les conditions de ces expériences. Je crois maintenant que le catalyseur, en général, entre toujours en combinaison chimique. On ne peut nommer ces combinaisons mal définies, que dans le sens où nos méthodes d'analyse ne sont pas assez perfectionnées, pour déterminer la composition dans les conditions de l'expérience et vu les quantités souvent très restreintes de ces substances. Nous aboutissons donc à la conclusion que le catalyseur ne peut exercer son action sans former un produit

d'addition plus ou moins stable avec les molécules qu'il doit activer, et à cause de cette liaison elle-même, il est partiellement paralysé.

L'explication de la catalyse proprement dite ne doit pas être recherchée dans la formation de ces produits intermédiaires, mais dans ce qui se passe dans les molécules au moment où elles sont saisies par le catalyseur. C'est cette transformation interne que j'ai nommée la *dislocation.* Je vais en donner encore un exemple : la transformation du chloral en métachloral. Elle se produit énergiquement, sous l'influence d'une minime quantité d'acide sulfurique 100 pour 100; si l'on prend de l'acide fumant à 20 pour 100 la polymérisation ne se manifeste pas, mais il se forme un produit cristallin d'addition. Le catalyseur est donc lié trop intimement à la molécule simple, de sorte que son action catalytique est détruite.

Le chlorure d'aluminium aussi est un catalyseur de cette transformation, mais seulement sous la forme partiellement hydratée. Si l'on dissout du chlorure d'aluminium anhydre dans le chloral, il ne se forme pas de métachloral, mais le chloral se décompose en tétrachlorure d'éthylène et en phosgène.

La catalyse proprement dite, soit par l'acide sulfurique, soit par le chlorure d'aluminium, ne peut donc être réalisée que par un catalyseur affaibli. Si ces affinités du catalyseur, pour les liaisons qu'il doit activer sont trop fortes, la réaction se fera tout autrement. Nous voyons donc comment les affinités chimiques du catalyseur, nécessaires du reste pour l'activation, peuvent empêcher complètement la catalyse et il est donc de plus probable que dans le cas où la réaction a lieu, c'est-à-dire avec un catalyseur affaibli, celui-ci n'agit pas d'une manière qu'on pourrait appeler idéale. On est conduit de cette manière au résultat paradoxal que chaque catalyse est contrariée nécessairement par elle même. Je vais tâcher de donner à ces considérations une forme plus précise. Les études des dernières années sur les vitesses de réaction nous ont montré, avec une probabilité suffisante, que les molécules doivent atteindre un niveau d'énergie plus élevé que celui de l'énergie moyenne afin qu'elles puissent réagir, et les formules données par les savants qui se sont occupés de ce problème ont la forme générale, du moins pour des températures peu diffé-

rentes :

$$\ln K = -\frac{A}{RT} + B,$$

K = constante de la réaction, A = complément critique d'énergie; Que signifie B dans cette formule ? Je crois que l'étude de M. Scheffer peut nous donner une réponse à cette question. En basant partiellement sur des considérations thermodynamiques et sur le théorème de la probabilité, de Boltzmann, dont je ne peux donner les détails, il en a déduit la relation suivante :

$$\ln K_1 = -\frac{\varepsilon_t - \varepsilon_m}{RT} + \frac{u_t - u_m}{R} + f(v).$$

$\varepsilon_t - \varepsilon_m$ est le complément critique d'énergie que les molécules doivent recevoir pour réagir;

$u_t - u_m$ est la différence des entropies des molécules à l'état critique et à l'état normal. C'est donc le terme qui exprime la probabilité. D'après Scheffer ce terme $+ f(v)$ est pour un petit intervalle presque indépendant de la température dans une réaction en milieu liquide. M. V. Thiel et moi avons appliqué cette formule pour la vitesse d'acétylation de la diphénylamine avec et sans catalyseur (p-$BrC^6H^4SO^3H$ et p-$CH^3C^6H^4SO^3H$) et nous avons trouvé que le complément critique est augmenté dans la réaction catalysée, c'est-à-dire qu'on doit donner plus d'énergie aux molécules pour les rendre actives; en revanche, le terme contenant les différences d'entropie augmente davantage; la probabilité de la réaction devient donc beaucoup plus grande. Ceci est en accord avec les considérations précédentes : le catalyseur s'est combiné aux molécules et ainsi le niveau moyen de l'énergie s'est abaissé; il faut donc ajouter plus d'énergie pour les amener au niveau critique, mais la probabilité de la réaction est devenue beaucoup plus grande. On peut employer l'image suivante [1] · « La montagne qui doit être franchie est devenue plus haute, mais le chemin est plus large et plus aisé... »

M. Moureu. — A propos de la condensation du chloral en

---

[1] Donné par M F.-E.-C. Scheffer dans son discours *Sur les vitesses de réaction* à l'assemblée de la « Chemische Vereeniging », à Delft, 11 avril 1924.

métachloral sous l'influence de l'acide sulfurique, dont M. Boeseken a parlé dans son intéressant exposé, je ferai les remarques suivantes : S'il est incontestable que l'acide sulfurique réalise en masse la condensation du chloral, chacun sait aussi qu'elle a lieu lentement dans les vases où on le conserve, sans qu'on y ait ajouté aucun agent spécial. A quoi faut-il attribuer cette condensation spontanée ? A la lumière ? Peut-être, mais peut-être aussi à un agent chimique très actif, qui est présent partout : l'oxygène. Nous avons constaté, en effet, M. Dufraisse et moi, que l'oxygène était susceptible de produire parfois des effets de condensation remarquables. C'est ainsi qu'il suffit d'un cent-millième d'oxygène pour déclencher, à l'obscurité, la polymérisation de l'acroléine en disacryle. Il est fort possible que le chloral distillé et conservé à l'obscurité, à l'abri de toute trace d'oxygène, en vase de quartz ou paraffiné intérieurement (pour éliminer l'influence des parois du verre), il est possible que dans ces conditions le chloral se conserve indéfiniment, ainsi que nous l'avons observé pour l'acroléine. Ces faits sont actuellement, en ce qui concerne le chloral, en cours d'expérimentation au laboratoire. Mais nous pouvons déjà avoir une indication sur le bien-fondé des considérations qui précèdent par cette constatation que les antioxygènes, en même temps qu'ils empêchent le chloral de s'oxyder, l'empêchent aussi de subir la transformation spontanée en métachloral.

D'une manière générale, on ne se méfie pas assez de l'oxygène libre de l'atmosphère dans les recherches de chimie.

J'ai la conviction que l'influence favorisante ou contrariante de cet élément si actif doit intervenir, sans qu'on s'en doute, dans une multitude de phénomènes chimiques, et peut-être, sous ce rapport, doit-il être rapproché de la vapeur d'eau sur le rôle général de laquelle M. H.-E. Armstrong ne cesse, avec tant de raisons, d'insister.

DÉVELOPPEMENTS RÉSULTANT

DE LA

THÉORIE DES PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES

DANS LES RÉACTIONS HÉTÉROGÈNES

PAR M. ERIC K. RIDEAL

Les succès remarquables réalisés grâce à l'introduction des procédés de catalyse hétérogène dans la préparation des substances organiques a eu pour conséquence, non seulement une application très étendue des méthodes dues à Sabatier et à son école, mais encore l'apparition de nombreuses hypothèses sur la nature de l'action catalytique ainsi que des expériences d'ordre théorique relatives au mécanisme de la catalyse. Ce sont surtout les travaux de Rayleigh, Hardy et Langmuir sur les phénomènes de tension superficielle qui ont montré, de la façon la plus évidente, que le siège de l'activité catalytique est bien limité à la pellicule de substances réagissantes adsorbées à la surface du catalyseur L'épaisseur de cette pellicule ne dépasse pas le diamètre d'une molécule, mais l'influence des forces superficielles n'est pas limitée à cette distance. Dans bon nombre de cas, il est devenu évident qu'au cours d'une réaction entre deux substances, toutes deux sont adsorbées par la surface du catalyseur et que la vitesse de réaction atteint son maximum quand l'adsorption des deux substances se produit selon le rapport stœchiométrique. Pour élucider le mécanisme de l'action catalytique, il faut donc commencer par étudier de très près la nature de la pellicule adsorbée lorsque celle-ci n'est constituée que par une seule espèce de molécule.

La valence des combinaisons d'adsorption.

Nous pouvons établir par différentes méthodes que la molécule adsorbée est fixée par le catalyseur sous la forme d'une combinaison d'adsorption pareillement à ce qui a lieu dans l'union chimique ou, ce qui revient au même, que la substance adsorbée possède une valence par rapport au corps adsorbant.

Une première méthode indiquée tout d'abord par Langmuir est fondée sur l'influence de la pression sur la vitesse de réaction, dans l'hypothèse que la surface du catalyseur peut être assimilée à un réseau régulier d'éléments semblables dont chaque espace élémentaire est occupé par un atome du catalyseur et peut être saturé par une liaison univalente.

Par exemple, dans le cas de la dissociation de l'hydrogène à la surface du tungstène, la vitesse avec laquelle les molécules d'hydrogène frappent la surface est donnée par la formule d'effusion de Herz Knudsen

$$\mu = k \frac{p}{\sqrt{MT}},$$

où μ représente le nombre de molécules-grammes frappant par seconde une surface d'un centimètre carré, p la pression du gaz, M son poids moléculaire et T sa température. La vitesse de condensation de l'hydrogène est donc $a\mu$ si a est le coefficient de réflexion Si une faible fraction seulement de la surface est couverte d'hydrogène adsorbé, chaque molécule d'hydrogène occupant m espaces élémentaires du réseau et ν exprimant la vitesse d'échappement de l'hydrogène non modifié rapportée au centimètre carré, la vitesse d'échappement de la portion couverte sera $\nu\theta^m$.

Pour autant donc que la dissociation soit relativement lente, il se produit un équilibre entre les quantités d'hydrogène fixé (condensé) et renvoyé (évaporé) où

$$(1) \qquad a\mu = \nu\theta^m$$

Certaines molécules adsorbées subissent la dissociation; si chaque atome occupe n espaces élémentaires, la vitesse d'émission

des atomes d'hydrogène sera

$$(2) \qquad \frac{dx}{dt} = v_1 \theta^m,$$

où v est la vitesse d'émission des atomes par centimètre carré. Alors de (1) et (2) on tire

$$\frac{dx}{dt} = v_1 \left(\frac{\sigma \mu}{v}\right)^{\frac{n}{m}},$$

où la fonction qui relie la vitesse de réaction et la pression de la substance réagissante est donc de nature exponentielle. L'exposant en est donné par le rapport de la valence du produit à celle de la substance réagissante. De cette façon, si nous attribuons à l'atome d'hydrogène à la surface du tungstène la valence 1, la molécule d'hydrogène sera bivalente, c'est-à-dire occupera deux espaces élémentaires du réseau cristallin. Par une voie analogue, on peut montrer que CO, NH^3 et SO^3 sont bivalents vis-à-vis du platine tandis que CO est monovalent et l'oxygène bivalent par rapport à une surface de quartz.

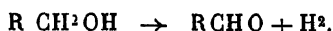
Nous pouvons aussi fixer la valence d'une combinaison d'adsorption en étudiant comparativement l'effet de divers composés capables de ralentir ou de suspendre l'activité des catalyseurs, ce qu'on a appelé des poisons de catalyseurs. Ainsi, Maxted (*J. C. S.*, 115, 1919, p. 1050) a montré qu'un atome de soufre peut empoisonner 4 atomes de palladium quand on observe l'activité catalytique de ce métal dans l'adsorption de l'hydrogène.

Orientation des molécules dans la pellicule d'adsorption.

Si l'orientation moléculaire des pellicules que forment des substances relativement insolubles à la surface de l'eau (Langmuir, N.-K. Adam) et du mercure (Iredale, *Phil. Mag.*, 45, 1923, p. 1088) est définitivement prouvée, la preuve expérimentale de l'orientation dans les pellicules adsorbées à la surface des solides n'est nullement aussi convaincante en dépit de la similitude qui inciterait à admettre dans les deux cas une structure superficielle analogue. La preuve directe de cette orientation des couches superficielles formées sur les solides résulte essentiellement de ce qu'une

molécule complexe s'attache à l'adsorbant par un ou des groupements particuliers; elle a été donnée par les expériences de Hardy (*Proc. Roy. Soc.*, 100, 1922, p. 550; 101, 1923, p. 487) et de ses collaborateurs sur la lubrification : elle montre que le point d'adhésion aux métaux de corps hydrocarbonés contenant des groupes tels que CO (OH), — OH coïncide avec le groupe polaire terminal.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées du travail de Reinders et autres sur le déplacement des liquides adsorbés sur les solides; ainsi, les alcools contenant le radical OH déplacent des hydrocarbures à la surface de métaux. L'examen des acides gras solidifiés en pellicules sur la surface du mica (MULLER, SHEARER, *J. C. S.*, 123, 1923, p. 2043, 3142), à l'aide de rayons Rontgen, a pareillement révélé un arrangement orienté de la couche. Les expériences de Palmer et Constable sur la décomposition catalytique d'une série d'alcools primaires à la surface du cuivre sont encore plus concluantes :

$$\mathrm{R\,CH^2OH \rightarrow RCHO + H^2}.$$

Pour tous les alcools primaires étudiés, ces auteurs ont trouvé que les coefficients de température de la réaction catalytique étaient identiques.

$$\frac{\mathrm{K}\,250}{\mathrm{K}\,240} = \mathrm{Ca}\ 1{,}540,$$

ce qui pourrait difficilement se produire si le mécanisme du processus n'était limité à une série de réactions n'intéressant que le groupe terminal CH^2OH et le cuivre.

Excitation moléculaire.

Pour expliquer le caractère exponentiel du coefficient de température du processus chimique, Arrhénius a été amené à concevoir un équilibre dynamique entre des molécules actives et des molécules passives. Les molécules actives diffèrent des passives non seulement par leur réactivité, mais aussi parce qu'elles ont acquis un excédent d'énergie dont la valeur est donnée par l'équation empirique

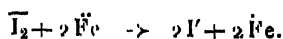
$$\frac{d \log k}{dt} = \frac{-\mathrm{E}}{\mathrm{RT}},$$

où k est la constante de vitesse de réaction, E l'énergie activante ou le complément critique d'énergie auquel est due leur réactivité. Marcelin a déduit une équation semblable du principe de la distribution d'énergie énoncée par Boltzmann et Maxwell. Pas plus qu'Arrhénius, Marcelin ne fait d'hypothèse sur la façon dont cette énergie est mise en réserve dans la molécule ni sur la manière dont elle lui est fournie. A présent, il paraît définitivement démontré que pour la plupart des atomes chimiques, l'apport d'énergie n'est point de nature photochimique, mais que l'énergie activante résulte de chocs moléculaires (CHRISTIANSEN und KRAMERS, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 104, 1923, p. 451).

On peut espérer que par l'étude des vitesses de décomposition du pentoxyde d'azote à très faible pression (DANIEL et JOHNSTON, *J. A. C. S.*, 43, 1921, p. 53), cette hypothèse pourra être vérifiée expérimentalement.

Excitation et activation.

Si en ce moment le doute subsiste encore sur la nature de l'énergie externe cinétique, moléculaire ou rayonnante qui se transforme en énergie quantisée, il ne manque point d'arguments en faveur de l'hypothèse que les molécules actives d'Arrhénius sont identiques aux molécules excitées des physiciens ou que des molécules amenées à un certain quantum énergétique sont capables d'agir chimiquement. Les expériences de Franck et Cario (*Zeit. f. Physik.*, 9, p. 259) ont montré que des atomes de mercure activés pouvaient transformer leur énergie d'excitation en frappant des molécules d'hydrogène et provoquer la dissociation de ce gaz. L'excitation du thallium par des atomes de mercure excités, dans laquelle l'énergie transmise est plus grande que l'énergie d'excitation initiale est une illustration partielle du principe de l'excitation par choc. J'ai trouvé que le potentiel de résonance de la molécule d'iode ($v = 2,32$ volts) est un niveau d'énergie critique qui coïncide avec l'énergie d'activation requise par la réaction

$$\overline{I_2} + 2\ddot{Fe} \rightarrow 2I' + 2\dot{Fe}.$$

De même, le complément critique ($V = 1,12$ volt), pour la

molécule du soufre, cause de nombreux changements dans l'état physique et la réactivité de cet élément. La détermination du complément critique d'énergie par différentes méthodes physiques ou chimiques a donné des valeurs identiques dans les limites des expériences. Pour réaliser la décomposition du permanganate de potassium, il faut atteindre un niveau d'énergie de 4 volts, mais pour réaliser la réaction entre l'acide oxalique et le permanganate de potasse, il ne faut que 2,28 volts.

La coïncidence des bandes d'adsorption et des valeurs calculées à partir des compléments critiques d'énergie pour un certain nombre de réactions fournit des données ayant moins de force probante. Mc Lewis (*J. C. S.*, 1914-1918) en a rassemblé dans de nombreux rapports qui, bien qu'écrits à l'appui de la théorie nouvelle des radiations, fournissent des éléments utiles sur les niveaux d'énergie des différentes substances. Dans de nombreuses réactions chimiques néanmoins, les compléments critiques d'énergie sont relativement faibles et des excitations de quelques fractions de volts suffisent à provoquer la réactivité. Et pour identifier à l'aide de procédés optiques l'existence réelle de niveaux d'énergie de cette espèce dans les molécules, il faudra d'abord faire des progrès considérables dans la technique des mesures d'adsorption dans le spectre infrarouge.

Excitation moléculaire dans l'adsorption.

La liaison entre le substratum et le corps adsorbé est, comme nous l'avons noté, comparable à une liaison chimique, en ce que certaines parties du corps adsorbé servent de points d'attache selon une certaine orientation moléculaire et parce qu'on peut attribuer une valence aux composés d'adsorption. Leur stabilité est variable et en dépit de notre incapacité actuelle d'établir par le calcul l'affinité mise en jeu dans la formation de tels composés, on a pu déterminer dans quelques cas avec un certain degré de précision leur chaleur de formation (Rideal, *J. C S.*, 121, 1922, p. 309; Foresti, *Gaz. Chim, Ital.*, 53, 1923, p. 487; 59, 1924, p. 132; Taylor et Burns).

Citons les valeurs suivantes :

Gaz	Métal.	Q.
H^2	Pd	18000
	Pt	13760
	Ni	11800
	Cu	9500
C^2H^4	Ni	5845
C^2H^6	Ni	5000
CO	Pt	32000

Il ressort à l'évidence du tableau ci-dessus que la solidité de la liaison est un facteur dépendant à la fois de l'adsorbant et de la substance adsorbée et que les valences agissantes sont des valences secondaires du genre de celles qu'on trouve dans les composés de coordination. On remarque entre autres que l'éthane est assez puissamment adsorbé par le nickel [par analogie avec $Ni(CO)^4$, les hydrures coordonnés analogues seraient pour le nickel $Ni\,H^2]^4$ et pour le fer $Fe(H^6)^2$.

Le degré d'efficacité du catalyseur dans l'hydrogénation et les chaleurs de formation des composés d'adsorption sont également significatifs. Il faut admettre que les molécules adsorbées oscillent dans les espaces réticulaires et que la distribution de l'énergie cinétique dans les molécules obéit à la loi de Maxwell, Boltzmann, l'énergie d'oscillation étant engendrée à la fois par le choc des molécules gazeuses et les vibrations du solide sous-jacent (Sir J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 47, 1924, p. 368) L'adsorption résulte de l'établissement d'un équilibre entre la fixation sur le substratum des particules gazeuses et leur émission; parmi les molécules adsorbées, le nombre de celles qui quittent la surface à chaque instant dépend du nombre des molécules qui possèdent l'énergie suffisante pour s'échapper ou du nombre des molécules du composé d'adsorption capables de se dissocier, à savoir :

$$e^{-\frac{Q}{RT}},$$

où Q est l'énergie requise pour cette dissociation. En même temps l'intensité de dégagement des molécules ainsi excitées augmentera avec la température; donc, l'évaporation d'une pellicule adsorbée variera rapidement avec la température conformément à l'équation

$$\frac{dx}{dt} = v_t\, e^{-\frac{Q}{RT}},$$

où v_t exprime en secondes la probabilité moyenne d'existence de la molécule à la surface du corps adsorbant à la température t à partir du moment où elle a reçu son énergie. Il ressortirait des courbes de tension de vapeur en fonction de la température que

$$v_t = v_0 e^{\frac{\lambda}{RT}},$$

c'est-à-dire que cette durée moyenne d'existence croît suivant une loi exponentielle. On obtient ainsi

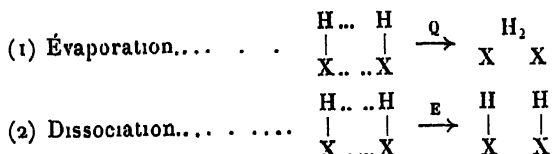
$$\frac{dx}{dt} v_0 e^{\frac{\lambda}{RT}} e^{-\frac{Q}{RT}} = v e^{-\frac{Q+\lambda}{RT}}.$$

Quelques expériences de Gauger et Taylor sur l'adsorption d'hydrogène par le nickel et de Dew sur l'adsorption par le cuivre montrent, comme l'indiquent les chiffres ci-après, qu'il n'y a qu'une faible portion des molécules qui puissent s'échapper à chaque instant du métal :

Métal.	Température. (°C)	Fraction.
Ni............	25	$2 \cdot 10^{-9}$
	305	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Cu............	0	$3 \cdot 10^{-8}$
	110	$5 \cdot 10^{-6}$

Pendant l'action catalytique, le composé d'adsorption peut être simplement décomposé en son substratum primitif et en gaz qui est libéré sans modification de propriétés, mais il peut aussi survenir une excitation par choc, engendrant un changement chimique d'une autre espèce. Ce changement exige que les molécules atteignent un nouveau changement d'énergie; ainsi, dans l'adsorption de l'hydrogène par du cuivre, nous rencontrons deux modes de décomposition du composé d'adsorption ayant chacun une énergie d'excitation caractéristique :

(1) Évaporation........
H... H
| |
X.. ..X
$\xrightarrow{Q}$
H_2
X X

(2) Dissociation........
H.. ..H
| |
X X
$\xrightarrow{E}$
H H
| |
X X

la proportion des molécules d'H absorbées subissant ces deux

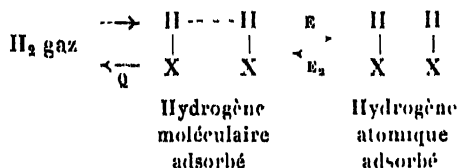
réactions étant respectivement

$$e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{et} \quad e^{\frac{E}{RT}}.$$

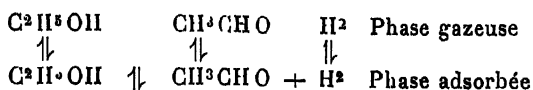
Il est clair que l'efficacité catalytique du métal dépend en grande partie des valeurs relatives de Q et E. Une surface fortement catalytique correspondrait à une faible valeur de E et une valeur relativement élevée de Q, ce qui assurerait une forte concentration de gaz adsorbé.

Nous avons dit que l'équilibre entre le gaz adsorbé et la phase gazeuse résulte des phénomènes de condensation et d'évaporation. L'autre réaction de dissociation à la surface est également réversible, c'est-à-dire que dans le cas ci-dessus nous avons les réactions réversibles suivantes :

$$H_2 \text{ gaz} \underset{Q}{\rightleftarrows} \begin{matrix} H - - - H \\ | \quad\quad | \\ X \quad\quad X \end{matrix} \underset{E_2}{\overset{E}{\rightleftarrows}} \begin{matrix} H \quad H \\ | \quad | \\ X \quad X \end{matrix}$$

Hydrogène moléculaire adsorbé — Hydrogène atomique adsorbé

A pression constante le système peut atteindre un équilibre dynamique qui assigne à la surface du cuivre un rapport fixe aux concentrations des deux composés d'adsorption . le moléculaire et l'atomique L'équilibre ne peut être détruit soit par abaissement de pression du gaz, soit par diminution de concentration du composé d'adsorption X — H Les expériences de Langmuir et de Frank et Cario montrent que ce composé n'est pas facilement dissociable : en conséquence, il est presque impossible de libérer de l'hydrogène atomique par évaporation, excepté à des températures relativement élevées (1500° K.). Pour décomposer ce composé à basse température, nous pouvons employer ce que Wieland appelle un *accepteur* de l'hydrogène comme l'éthylène ou d'autres composés organiques non saturés Dans d'autres cas de catalyse les produits d'adsorption formés par cette action thermique ne sont pas aussi stables et la dissociation avec dégagement subséquent peut s'ensuivre comme dans la décomposition de l'alcool en aldéhyde et hydrogène au cours de laquelle les modifications suivantes se

produisent ainsi que le montre le tableau ci-après :

C^2H^5OH		CH^3CHO		H^2	Phase gazeuse
⇅		⇅		⇅	
C^2H^5OH	⇅	CH^3CHO	+	H^2	Phase adsorbée

Il n'y a donc pas lieu de s'étonner, comme on l'a fait souvent, lorsque l'on constate que l'équilibre à la surface diffère de celui qui règne dans la masse gazeuse étant donné que, en réalité, l'équilibre superficiel s'établit entre les composés d'adsorption et non entre les substances gazeuses réagissantes telles quelles. L'efficacité catalytique d'un système dépend comme nous l'avons vu en premier lieu des valeurs relatives des énergies Q et E. En outre, il faut tenir compte de la vitesse avec laquelle une telle réaction se produit.

Dans le cas où il se forme un composé hydrogéné d'adsorption à la surface des métaux, on a remarqué depuis longtemps que certains métaux montrent une surtension relativement élevée lorsque des ions d'hydrogène se déchargent à la surface (Hg — Zn — Cd). La surtension est due au composé d'adsorption X — H générateur de la force électromotrice. Les métaux ayant une surtension élevée présenteront donc à leur surface une concentration relativement forte de ce composé à cause de la faible vitesse de la réaction superficielle $X - H \rightarrow XH^2 \rightarrow H^2$, c'est-à-dire que l'énergie nécessaire au passage de l'état de composé d'adsorption atomique à l'état moléculaire ordinaire est relativement élevé Puisque l'équilibre est atteint au moment où les vitesses de deux réactions opposées deviennent égales, il est évident que la réaction inverse $XH^2 \rightarrow XH$ sera aussi lente pour ces métaux. En d'autres termes, les métaux ayant une surtension élevée pour l'hydrogène seront catalytiquement inertes pour des phénomènes dont le mécanisme repose sur l'excitation de l'hydrogène. Cette déduction s'est montrée conforme aux données expérimentales.

Calcul du complément critique d'énergie des réactions.

Comme on l'a fait remarquer, il est des cas où le complément critique d'énergie peut être calculé photométriquement à l'aide

de l'équation

$$E = Nh\nu.$$

Mais, en général, la portée d'une pareille méthode est limitée, soit à cause de la complexité des phases de réactions en lesquelles des réactions simples en apparence peuvent se résoudre, la méthode optique révélant les actions intermédiaires possibles de la transformation, soit en raison de l'impossibilité de réaliser les mesures optiques. Comme palliatif, le complément critique d'énergie a été déterminé à partir du coefficient de température de la vitesse de réaction à l'aide de l'équation d'Arrhénius. Mais ce procédé est susceptible de donner des résultats erronés.

En ce qui concerne l'effet catalytique d'un dissolvant sur une substance à toute température, il existe un équilibre massique entre la substance solvatisée (RX) et la substance non solvatisée R:

$$f_1 R f_2 X = f_3 RX,$$

où f_1, f_2, f_3 sont les coefficients d'activité.

La vitesse de décomposition dépendra de deux facteurs:

a. La concentration de la substance solvatisée (RX);

b. Le nombre de ces molécules élevées au niveau d'énergie critique de la réaction $(RX)e^{-\frac{E}{RT}}$.

L'élévation de température modifie ce nombre $e^{-\frac{E}{RT}}$, mais la concentration $(RX)\,T_1$ varie suivant que la chaleur correspondant au phénomène des mélanges est positive ou négative. Donc, le coefficient de température de la vitesse de réaction ne donnera exactement l'énergie d'excitation que pour des solutions idéales, c'est-à-dire dans le cas où la formation du solvate n'est accompagnée d'aucune variation thermique. Dans les autres cas il faut absolument faire une correction.

Comme exemple on peut citer que le coefficient de température de réactions catalysées par des ions hydrogène dépend nettement des variations de concentration des ions hydrogène non hydratés agissant comme catalyseur et des réactifs complexes tels que RCOOH.R′OH.

Il est clair, en outre, qu'il n'y a pas nécessairement de relation

entre l'énergie d'activation et la vitesse de l'action chimique. Une faible valeur pour l'énergie d'activation E n'indique pas nécessairement une grande vitesse sauf si la concentration de la substance solvatée RX est grande. De même dans des réactions hétérogènes superficielles, le coefficient de température observé n'est pas nécessairement le coefficient de température de la réaction chimique. comme nous pouvons le montrer par les exemples suivants :

Une décomposition unimoléculaire se produisant à la surface d'un catalyseur :

1° La surface du catalyseur est à peu près à nu.

Les constantes de vitesse observées à différentes températures nous donnent les vitesses de décomposition de la substance réagissante. Si cette substance était homogène et la réaction unimoléculaire, ces constantes nous donneraient exactement l'énergie d'activation, mais la réaction se produit à la surface du catalyseur et, pour une portion constante de la surface catalytique, la vitesse avec laquelle les substances réagissantes frappent la surface décroît lorsque la température s'élève comme l'indique l'équation de Herz Knudsen $\mu = \mathrm{MT}$.

La vitesse de décomposition observée est une mesure de $\mu e^{-\frac{E}{RT}}$ ou de $\frac{\lambda P}{\sqrt{MT}} e^{-\frac{E}{RT}}$ et non pas de $\nu e^{-\frac{E}{RT}}$.

2° La surface active du catalyseur est entièrement couverte.

Quand toute la surface active du catalyseur sert de siège à la réaction engendrant le composé d'adsorption RX, une partie de ces molécules est transformée en composé d'adsorption PX où P est le produit obtenu, qui se dégage ensuite quand se produit la dissociation de PX. C'est la plus lente de ces deux réactions qui sera mesurée. Si l'excitation initiale qui fait passer le composé RX à l'état PX s'effectue aussi lentement que possible, il est clair que le coefficient de température sera dans ce cas une mesure exacte de l'énergie d'activation du phénomène catalytique mais pas de la réaction totale, tandis que si là dissociation du composé PX et le dégagement subséquent du produit de la réaction est le plus lent, nous ne mesurerons en fait que la durée et l'énergie d'excitation nécessaire à la « désorption » des produits qui ne constitue qu'une

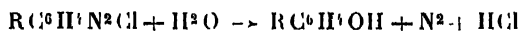
partie du complément critique d'énergie de la réaction totale et n'offrira aucun rapport avec celle du phénomène catalytique consistant en la réaction RX → PX.

Dans des conditions unimoléculaires, une transition entre les deux cas extrêmes ci-dessus sous l'influence d'une élévation de température peut produire un mécanisme de réaction différent comme l'a montré Langmuir dans ses investigations sur l'oxydation de l'oxyde de carbone sur une surface de platine.

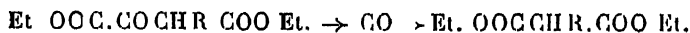
Influence du catalyseur sur l'excitation moléculaire.

Nous avons vu que l'on doit considérer une molécule active ou un complexe de molécules comme ayant été amené à un niveau d'énergie plus élevé par l'adsorption d'une radiation par des particules, par un électron ou par un choc moléculaire. La molécule active doit être considérée comme dans un état de contrainte ou de déformation; l'aptitude à la déformation ou l'énergie d'activation dépendent de la structure moléculaire. Les valeurs ci-après de l'énergie d'activation calculées d'après les coefficients de température montrent clairement l'influence de la substitution dans une molécule simple sur l'énergie d'activation .

Réaction (NICOLL and CAIN, *J. C. S.*, t. 83, p. 470)

$$RC^6H^4N^2Cl + H^2O \rightarrow RC^6H^4OH + N^2 + HCl$$

R.	E cal. par mol-gr
H	24,300
o-CH^3	25,100
m-CH^3	22,900
p-CH^3	27,900
p-SO^3H	28,200
m-NO^2	30,500

Réaction (WATSON, inédite)

$$Et\ OOC.COCHR\ COO\ Et. \rightarrow CO + Et.\ OOCCHR.COO\ Et.$$

R.	E cal. par mol-gr.
— OC^2H^5	35,800
— CH^3	33,300
— $CH^2COOC^2H^5$	35,400
— C^6H^5	44,300

Au lieu d'introduire des groupes de substitution dans la molécule, nous pouvons dissoudre une substance dans un solvant. L'énergie d'activation de décomposition du complexe substance dissoute solvant (solvate) variera pareillement si nous modifions le solvant comme le montrent les données de von Halban (*Zeit. f. Physikal. Chem.*, 77, 1909, p. 129), sur la décomposition du bromure de triéthylsulphine, les énergies d'activation étant calculées sans tenir compte de la correction nécessaire en raison de l'influence possible de la température sur la concentration du complexe soumis à la réaction :

Solvant.	E cal. par mol.-gr.
Nitrobenzène	28,530
Tétrachloréthane	30,390
Alcool amylique	33,190
Alcool propylique	33,750
Alcool benzylique	35,920

et par Cox (*J. C. S.*, 119, 1921, p. 142), sur l'addition d'aniline à l'acétophénone bromée :

Solvant.	E cal par mol -gr.
Benzène	8,088
Chloroforme	10,760
Nitrobenzene	13,470
Alcool éthylique	13,910
Alcool benzylique	14,290

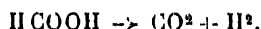
On pourrait à bon droit prédire que l'énergie d'activation du composé d'adsorption en catalyse hétérogène variera avec la nature du catalyseur Toutefois, comme nous l'avons vu, il est difficile de déterminer la valeur de E à partir des coefficients de température seuls, la surface du catalyseur pouvant ne pas être régulièrement couverte de substance réagissante dans l'intervalle des températures expérimentales En outre, comme nous aurons l'occasion d'y revenir, la surface du catalyseur n'est pas du tout homogène. Néanmoins, des essais peuvent être tentés dans un petit nombre de cas pour montrer comment E, énergie d'activation, varie avec la nature du composé d'adsorption. Stewart et Edlund (*J. A. C. S.*, 45, 1923, p. 1014) ont montré que l'éthylène et le brome parfaitement secs ne réagissent qu'au contact des parois du vase, et Norrish a observé au laboratoire de Cambridge que la vitesse de catalyse à 0° de cette réaction variait avec la

nature des parois. Les valeurs suivantes des constantes de vitesses ont été calculées en tablant sur une réaction bimoléculaire :

Surface.	R. 0° C.
Paraffine solide	0,0030
Alcool cétylique	0,0266
Verre	0,0506
Acide stéarique	0,0864

Dans l'hypothèse où les surfaces sont entièrement uniformes et uniformément recouvertes à la pression de $11^{mm},5$ et à la température de 0° C. choisies pour la réaction, il est évident que le nombre de molécules excitées et réagissant par seconde est plus grand sur une surface d'acide stéarique dont la molécule présente un groupe polaire marquant ou encore que l'énergie d'activation du composé superficiel sur cette substance est plus faible.

Plus récemment, Norrish a montré que l'éthylène et le chlore se comportent de la même façon, que le verre humide est un catalyseur plus actif que le verre sec et que l'activité de la paraffine peut être augmentée par l'addition au mélange des réactifs d'un alcool adsorbable, comme l'alcool propylique. En admettant que la surface catalytiquement active recouverte par les substances réagissantes ne change pas dans les limites de température de l'expérience, Hinshelwood et Topley (*J. C. S.*, 123, 1923, p. 1014) ont déterminé les énergies d'activation ci-après, à partir des coefficients de température et les vitesses relatives de réaction pour la décomposition de l'acide formique selon l'équation

$$HCOOH \rightarrow CO^2 + H^2.$$

sur différentes surfaces, Leurs données sont résumées comme suit :

Surface.	E cal. par mol.-gr.	k à 200° C
Verre dur	24500	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Or	23500	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Argent	31000	$1,03 \cdot 10^{4}$
Platine	22000	$4,4 \cdot 10^{1}$
Rhodium	25000	$2,4 \cdot 10^{3}$
Palladium	39000	$1,0 \cdot 10^{4}$
Palladium ([a])	33000	—

([a]) Fraîchement traité par un agent oxydant contenant de l'hydrogène occlus

Il est évident dans ce cas que la vitesse de réaction ne dépend pas uniquement de l'énergie d'activation. Cela est dû, nous le verrons, au fait que la catalyse ne se produit pas sur toute la surface du catalyseur, mais seulement en des points saillants fortement localisés qui, dans le cas du palladium, sont évidemment beaucoup plus étendus que pour le verre dur. L'énergie d'activation est calculée à partir du coefficient de température de la vitesse de réaction pour un élément de surface considéré comme inconnu. Au contraire, dans le cas de la combinaison de l'éthylène et des halogènes, on admettait tacitement qu'une paroi recouverte d'acides gras fondus ou d'alcool est douée d'une telle uniformité qu'elle constitue dans tous les cas une surface, non seulement invariable, mais dont la position catalytiquement active est également constante.

La nature de la surface du catalyseur.

Nous avons eu l'occasion de rappeler que Langmuir dans son premier travail sur la théorie de l'action catalytique dans une pellicule unimoléculaire admettait que la surface du catalyseur pouvait être considérée comme un réseau uniforme dont chaque maille élémentaire est le siège d'une force adsorbante ou d'une covalence chimique potentielle. Un examen plus approfondi cependant, montre que la surface catalysante n'est pas du tout aussi uniforme que l'on se l'était imaginé et que les irrégularités présentes sont d'une importance prépondérante dans les réactions catalytiques. Tout d'abord, il faut noter que les surfaces grossièrement macrocristallines sont moins actives que des surfaces préparées à basses températures.

Le problème des variations d'énergie à la surface des différentes faces cristallines peut être abordé de différents points de vue. Bravais le premier a signalé que les plans cristallins qui étaient les plus serrés et en même temps séparés par une très grande distance des plans réticulaires voisins sont ceux que l'on rencontre le plus souvent et aussi que les plans très denses et très serrés sont généralement séparés par une grande distance des autres plans parallèles et *vice versa*. Plus tard, Williard Gibbs indique que les plans les plus stables dans un cristal en formation étaient ceux possédant l'énergie superficielle la plus faible. Nous sommes donc ame-

nés à conclure que généralement un arrangement serré et un espacement notable des plans réticulaires diminue l'énergie libre de la surface.

Valeton (*Phys. Rev*, 21, 1920, p. 106), Niggli (*Zeit. f. anorg. u. Allgem. Chem.*, 110, 1920, p. 55) et Tertsch (*Zeit. f. anorg. Chem.*, 136, 1924, p. 205) ont essayé de relier la vitesse de croissance d'une face cristalline à son espacement. Ainsi dans une face d'un cristal cubique centré du type du sel gemme, les distances interplanaires, pour les plans 100, 110, 111, sont respectivement $\frac{1}{2}a$, $\sqrt{\frac{3}{4}}a$, $\sqrt{\frac{3}{3}}a$ (entre les plans Na et les plans Cl) [1], tandis que les vitesses d'accroissement des trois plans 100, 110, 111 sont dans le rapport 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$.

Le plan 111 croissant le plus rapidement possède l'énergie d'adhésion superficielle la plus grande et est donc le moins stable. Les plans 100 sont ceux qui possèdent la plus faible énergie superficielle et sont les plus fréquents.

Évidemment, les énergies superficielles et subséquemment la vitesse de croissance ne sont pas seulement déterminées par l'espacement, mais nous devons attribuer des valeurs différentes ou des pouvoirs adsorbants aux plans eux-mêmes. Tertsch admet que ces pouvoirs adsorbants ou valences des plans 100, 110, 111 sont dans le rapport 1 : 2 : 3 donnant naissance aux vitesses de croissance $\frac{1}{2}a \times 1 : \sqrt{\frac{2}{4}}a \times 2 : \sqrt{\frac{3}{3}}a \times 3$ ou $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$ les vitesses observées. On peut justifier dans une certaine mesure cette fixation quelque peu arbitraire de valence, en admettant que dans la face d'un système cubique à faces centrées, il faut toujours six ions pour entourer complètement un ion de signe contraire. Un ion du plan 100 est déjà fixé à cinq ions de signe contraire n'en nécessitant plus qu'un pour compléter son nombre de coordination, alors qu'un ion situé dans les faces 110 et 111 demande deux et trois ions de signe contraire pour compléter son nombre. Dans le cas

---

[1] Cependant la probabilité d'une liaison de l'ion chlore avec un plan entièrement constitué d'ions Na (dans le plan 111), est deux fois plus grande que pour un plan mixte comme le plan 110; le plan voisin (111) ne contient que des ions chlore avec lesquels aucune liaison n'est possible, d'où une probabilité moyenne identique pour la formation de deux plans.

des cristaux cubiques à face centrée d'or et de platine, nous trouvons que 111 est la face la plus stable alors que pour le cuivre et l'argent, c'est la face 100 qui est la plus stable. Donc, les atomes de cuivre et d'argent peuvent être considérés comme entourés chacun de 6 atomes de la même manière que les ions de sodium et chlore sont considérés comme retenant autour d'eux 6 ions de signe opposé donnant aussi naissance au même ordre relatif de variation d'énergie superficielle dans les faces cristallines.

Dans le cas de l'or, il est de plus évident qu'il faut admettre une variation de valence des atomes superficiels en relation avec la nature de la surface. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire est que la vitesse superficielle ou libre des atomes d'or reste la même quel que soit leur assemblage, ce qui engendre des vitesses relatives de croissance dans les trois faces 100, 110, 111 dans le rapport $\frac{1}{2} : \sqrt{\frac{2}{4}} : \sqrt{\frac{3}{3}}$, le plan 111 étant donc le plus stable. Tertsch fait la supposition quelque peu arbitraire que les valences libres pour les plans sont 4, 5 et 3 donnant respectivement des vitesses moyennes dans le rapport de 2 : 1,7677 · 1,732.

Dans un cristal comme le sulfure de zinc la distance entre chaque plan est

$$100 : 110 \quad 111 \quad \frac{1}{4} a \quad \sqrt{\frac{2}{4}} a \, . \sqrt{\frac{3}{12}} \, (\text{Zn à S}) \, 3\sqrt{\frac{3}{12}} \, (\text{S à Zn})$$

Tertsch attribue deux valences à chaque atome de soufre et de zinc quand ils siègent dans les faces 100; dans les faces 110, chacune aura une valence libre et dans la face 111 un atome de zinc aura une valence libre et un atome de soufre trois; donc, les vitesses seront dans l'ordre

$$\frac{1}{4} a \times 2 \quad \sqrt{\frac{2}{4}} \times a \, . \left(\frac{\sqrt{\frac{3}{12}} \times 1 + 3\sqrt{\frac{3}{12}} \times 3}{2} \right) a$$

ou

$$1 : \sqrt{\frac{2}{2}} : 5\sqrt{\frac{3}{12}}.$$

C'est donc le plan 110 qui est la forme la plus probable.

La densité de l'assemblage atomique suivant les différents plans réticulaires est inversement proportionnelle à l'espacement des

plans et, par conséquent, nous pouvons attribuer les variations apparentes des énergies superficielles avec les espacements à des variations dans le resserrement de l'assemblage, l'énergie superficielle décroissant quand la densité du groupement croît.

D'une façon analogue, nous pouvons montrer par l'étude de la tension de vapeur et des solubilités des substances dites amorphes que les atomes situés sur les arêtes et les angles des microcristaux élémentaires possèdent une force adhésive plus grande pour les gaz et les liquides que les atomes situés dans le plan d'une facette cristalline. La surface d'un catalyseur consiste en un pêle-mêle de facettes, d'arêtes et de sommets et d'un grand nombre d'atomes disposés irrégulièrement dans la masse, le tout distribué au hasard.

Une élévation de température voisine de 450° dans le cas du cuivre communique suffisamment d'énergie à ces atomes distribués irrégulièrement pour qu'ils puissent glisser dans l'agrégat cristallin. Ce procédé est appelé « sintering ».

Smith (*J. C. S.*, 123, 1923, p. 2088) donne les températures suivantes :

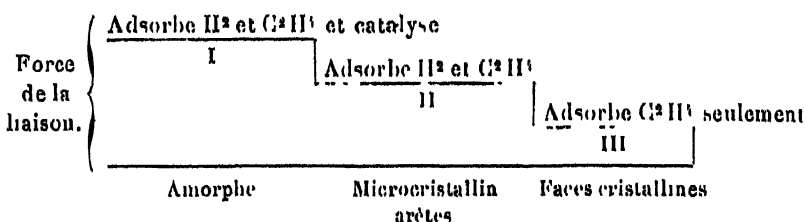
	°
Noir de platine	500
Argent précipité	180
Co	200
Cuivre précipité	250
Nickel précipité	700
Noir de Pd	600
Au	200
Co réduit	500
Pt précipité	700

Par chauffage prolongé à une température un peu plus élevée, les petits cristaux commencent à grandir (c'est le recuit). Ces modifications à la surface du catalyseur sont accompagnées par une diminution simultanée du pouvoir adsorbant envers les gaz et d'activité catalytique. Comme exemple de diminution du pouvoir adsorbant sous l'influence du « sintering », on peut citer les chiffres suivants donnés par Taylor à Princeton :

Métal.	Température.	Adsorption du gaz en cm³/gr. à N. T. P.	
	°C.	H^2	CO
Cu	200	3,70	8,15
	450	1,15	6,85
Ni	300	35,0	–
	400	16,0	–

Le caractère complexe de la surface du catalyseur est également mis en relief par le fait que les capacités de saturation ne sont pas les mêmes pour différents gaz. Si la surface entière du catalyseur était recouverte d'une pellicule unimoléculaire d'adsorption, il est évident que la capacité de saturation pour tous les gaz serait identique. On observe, au contraire, en général que la capacité de saturation des métaux actifs, comme le nickel et le cuivre, varie avec le gaz employé; elle est d'habitude à peu près trois fois plus grande pour l'oxyde de carbone, et 25 fois plus grande pour l'éthylène que pour l'hydrogène. Il apparaît ainsi comme probable qu'un gaz très actif, comme l'oxyde de carbone, peut adhérer à toutes les parties de la surface du catalyseur alors qu'un gaz moins polarisé, comme l'hydrogène, n'adhère qu'aux parties les plus actives de la surface où l'arrangement atomique est plus irrégulier et plus ouvert. Cette hypothèse est confirmée par l'examen de l'influence des poisons sur l'activité catalytique. Maxted (*J. C. S.*, 121, 1922, p. 1760), qui a examiné l'influence d'additions croissantes de poisons à des catalyseurs comme le platine, en arrive à conclure que le retard dans l'activité catalytique est proportionnel à la quantité de poison adsorbé. Un examen critique des propres données indique cependant que cette loi linéaire d'empoisonnement n'est pas exacte du tout. L'addition de petites quantités de poison peut suspendre complètement l'action catalytique, alors qu'en augmentant la concentration du poison une nouvelle adsorption aux points les moins actifs de la surface peut être décelée facilement.

Dans l'hypothèse d'une inégale activité des différentes portions de la surface catalysante, on peut admettre que le poison est d'abord adsorbé par les points saillants les plus actifs. Une confirmation de cette hypothèse ressort du travail d'Adams sur l'emploi du platine dans la réduction de substances organiques (*J. A. C. S.*, 45, 1923, p. 1073; 46, 1924, p 1675). où l'on observait un accroissement de vitesse par addition de minimes quantités de certains sels suivi d'empoisonnement pour un nouvel accroissement ultérieur de la concentration du sel. Pease a examiné l'influence de l'oxyde de carbone et des vapeurs de mercure sur un catalyseur de cuivre accélérant l'hydrogénation d'éthylène. Il a trouvé qu'une petite quantité de ces poisons arrêtait complè-

tement l'action catalytique, mais qu'elle ne réduisait que faiblement l'adsorption des deux gaz réagissants. Évidemment les parties très actives adsorbent les deux gaz et catalysent leur réaction; les parties moins actives adsorbent les deux gaz, mais ne catalysent pas et les parties encore moins actives adsorbent l'éthylène à l'exclusion de l'hydrogène. Le diagramme ci-après représente notre surface de catalyseur comme formée de trois genres de surfaces :

D'après des données obtenues à Cambridge et à Princeton, les étendues relatives des trois formes de surface du catalyseur, présentes dans un catalyseur de cuivre soigneusement préparé, sont :

I	environ	0,01 %
II.	»	40 »
III.	»	60 »

Les recherches de Bodenstein et Ohlmer (*Zeit. Physik. Chem.*, 53, 1905, p. 160) sur l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone à la surface de quartz cristallin ou de quartz fondu indiquent également que la différence des surfaces actives due à l'arrangement atomique conduit à une différence dans le mécanisme de réaction. Nous observons que le quartz fondu le plus actif adsorbe fortement l'oxyde de carbone (probablement par saillies actives d'étendue limitée) et la vitesse de réaction est donnée par

$$\frac{dx}{dt} = K\frac{O^2}{CO}.$$

Au contraire, le quartz cristallin n'adsorbe que faiblement les gaz et à une vitesse probablement régie par la probabilité de réaction entre les atomes de carbone et l'oxyde de carbone sur des mailles adjacentes, soit :

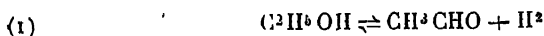
$$\frac{dx}{dt} = K\sqrt{(O^2)}\,(CO).$$

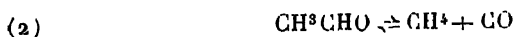
La différence d'activité superficielle d'une surface particulière due à la configuration atomique nous permet de réaliser certaines opérations catalytiques sélectives dont la possibilité a été établie par Vavon et Husson (*C. R.*, 175, 1922, p. 277).

L'acétophénone ne s'hydrogénise pas aussi facilement que le cyclohexane. En présence du noir de platine actif, ces deux substances peuvent être hydrogénées; mais si les parties très actives du noir de platine sont empoisonnées par addition de sulfure de carbone, l'acétophone n'est plus hydrogénée, mais le cyclohexane le sera.

L'hydrogénation du cyclohexane peut être empêchée par une nouvelle addition de sulfure de carbone au catalyseur qui est alors inerte excepté pour l'hydrogénation du nitrobenzène qui se réduit très facilement. Cette réduction peut être arrêtée par une dose plus massive de poison.

L'empoisonnement sélectif des parties très actives peut être avantageux dans certains cas. Aussi Armstrong et Hilditch (*Proc. Roy. Soc.*, 77, A, 1920, p. 262,) ont remarqué que de petites quantités de vapeur d'eau dans la déshydrogénation de l'alcool sur une surface de cuivre

$$C^2H^5OH \rightleftharpoons CH^3CHO + H^2 \quad (1)$$

ralentit fortement la décomposition secondaire de l'aldéhyde

$$CH^3CHO \rightleftharpoons CH^4 + CO \quad (2)$$

Des recherches sur les coefficients de température de ces deux réactions montreraient probablement que

$$E^2 > E^1 \left(E^1 \frac{K\theta + 10}{K\theta} = 1,54 \right.$$

approximativement, E^2 n'a pas été évalué$\Big)$, et que seules des saillies très actives permettraient d'atteindre cette valeur.

Promotion catalytique

Nous avons vu que seule une faible portion de la surface du catalyseur était suffisamment active pour permettre aux substances réagissantes sous forme de composés d'adsorption d'atteindre le complément critique d'énergie nécessaire à la réaction sans que dans ces conditions il y ait dégagement. Cette portion

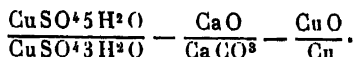
est donc fortement adsorbante et son activité particulière est liée à une distribution atomique irrégulière. Le rendement d'un catalyseur peut être augmenté de différentes façons. La méthode la plus naturelle consiste à augmenter la surface de contact avec le gaz. La fixation du catalyseur sur un support réalise une pareille extension et il en résulte naturellement un accroissement d'activité par gramme. Pourtant il n'y aura pas nécessairement accroissement d'activité spécifique du catalyseur pas plus qu'augmentation de l'étendue relative de la portion active. Si pourtant on réalise un haut degré de dispersion du catalyseur sur son support, l'on augmentera non seulement la surface de contact du gaz solide, mais aussi la proportion de surface arrangée irrégulièrement ou d'une façon plus serrée et catalytiquement active.

La grande activité catalytique des métaux déposés sous forme de miroirs sur du verre (Hinshelwood, Hartley et Topley, *Proc. Roy. Soc.*, 100, A, 1922, p. 575) ou sur des sels solides et la production du catalyseur par la gélatine, gomme arabique ou acide bysalbumique, sont dues à la stabilisation artificielle des « saillants » ou « foyers actifs » et pareil accroissement de l'activité catalytique peut être considéré comme apparenté au phénomène de la peptisation dans la formation des dispersions colloïdales.

En dehors de la dispersion possible du catalyseur, on a établi trois autres moyens d'augmenter la vitesse de réaction par l'addition d'agents :

a. *Actions dans les surfaces de séparation.* — L'augmentation des molécules qui ne siègent pas exactement dans les mailles d'une facette élémentaire d'un cristal et l'accroissement de réactivité de celui-ci sur les facettes de structure moins serrée nous indiquent d'une façon générale que les atomes reliant les phases sont plus actifs que ceux des phases elles-mêmes; de même l'examen d'un certain nombre de décomposition de solides, tels que permanganates (Sieverts, *Zeit. f. Physik. Ch.*, 100, 1922, p. 463), et chlorates (2^e Report on Contact Catalysis, *J. Phys. Chem.*, 27, 1923, p. 827; Otto et Fry, *J. A. C. S.*, 45, 1923, p. 1131; 46, 1924, p. 269), déshydratation de sels, réduction d'oxydes solides telle que la réduction d'oxyde de cuivre par l'hydrogène (Jones et Taylor, *J. Phys. Chem.*, 27, 1923, p. 623), et des réactions entre

des substances telles que la chaux et l'anhydride carbonique montrent que l'action chimique se passe dans l'intervalle des phases solides, par exemple :

$$\frac{CuSO^4 5H^2O}{CuSO^4 3H^2O} - \frac{CaO}{CaCO^3} - \frac{CuO}{Cu}.$$

Ainsi, non seulement le remplacement d'un atome dans une maille par un vide modifie, comme nous l'avons vu, l'activité superficielle des atomes environnants, mais si le vide est occupé par un atome d'une substance étrangère, on remarque une variation pareille d'activité. De telles modifications ont été constatées dans les cas suivants :

Le remplacement du platine par le palladium et *vice versa* dans l'hydrogénation catalytique de l'acide phénylpropionique.

Le remplacement du cuivre par le palladium dans la combinaison catalytique de l'oxyde de carbone et d'hydrogène, et le remplacement du nickel par le cérium dans l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone par la vapeur.

Un autre exemple intéressant à retenir est celui de l'addition de petites quantités d'oxygène à l'hydrogène avec le soufre fondu (NORRISH et RIDEAL, *J A C. S.*, 123, 1923-24, p 696). On constate une grande accélération dans la vitesse de formation d'hydrogène sulfuré. Le meilleur résultat est obtenu quand l'oxygène et l'hydrogène sont adsorbés également à la surface du soufre.

b. *Ajustement des concentrations dans la surface active.* — Dans le cas de deux gaz réagissant en présence d'un catalyseur accélérant leur réaction, un des gaz est généralement plus fortement adsorbé que l'autre, par exemple CO et H en présence de platine et de nickel, ou bien l'énergie d'excitation du complexe formé par un des gaz et le catalyseur RX est si élevé que la réaction qui se produit normalement est très faible, par exemple l'azote vis-à-vis de l'hydrogène en présence du fer à basse température.

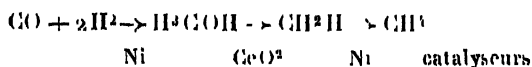
Dans ces conditions, l'addition d'un promoteur P au catalyseur X donnera lieu à la formation d'un certain nombre de systèmes PX qui deviennent les foyers catalytiques. Le fer et le molybdène fournissent un exemple typique; l'énergie d'excitation pour le complexe Mo N^2 semble être moindre que pour Fe (N^2);

aussi l'addition de molybdène au fer facilite-t-elle l'union de l'hydrogène et de l'azote à sa surface métallique. Les données de Hofmann (*Ber.*, 56, B, 1923, p. 465), de Remy et de Schaefer (*Zeit. f. Angew. Chem.*, 136, 1924, p. 153), sur l'union de l'hydrogène et de l'oxygène tant à la surface des métaux nobles des séries du platine et de l'osmium que de leurs alliages, indiquent clairement la modification dans le rendement qu'on obtient en abaissant le pouvoir adsorbant de la surface pour un des réactifs et en permettant ainsi une plus grande concentration superficielle des deux gaz et, par suite, un accroissement de la vitesse de réaction.

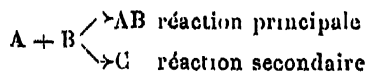
c. *Accélération d'un des termes d'une série de réactions.* — On peut admettre que dans beaucoup de réactions, certaines phases intermédiaires se produisent à la surface du catalyseur avec des vitesses variables La vitesse de la réaction totale est régie par la vitesse de la réaction intermédiaire la plus lente. L'accélération de toutes les réactions intermédiaires dans une réaction qui se produit par étages est donc une condition *sine qua* non pour que la catalyse produise ses effets. Le rôle d'un « adjuvant » est d'accélérer dans certains cas une des réactions intermédiaires normalement peu accélérée par le catalyseur. Par exemple, la réaction (MEDSFORTH, *J. C. S.*, 123, 1923, p. 1452) ·

$$CO + 3H^2 \searrow H^2O + CH^4$$

sur une surface ou en présence de nickel est accélérée très considérablement par l'addition au nickel catalyseur des hydratants de Sabatier. Selon le point de vue exprimé ci-dessus, cette réaction s'effectue suivant des étapes telles que

$$CO + 2H^2 \underset{Ni}{\longrightarrow} H^2COH \underset{CeO^2}{\longrightarrow} CH^2H \underset{Ni}{\longrightarrow} CH^4 \quad \text{catalyseurs}$$

en présence de catalyseurs quasi spécifiques.

Une légère extension de ce genre de promotion s'applique au cas où la réaction principale est accompagnée d'une réaction secondaire

$$A + B \begin{cases} \nearrow AB & \text{réaction principale} \\ \searrow C & \text{réaction secondaire} \end{cases}$$

et où les produits de la réaction secondaire empoisonnent le catalyseur. Le promoteur peut donc, dans ce cas, écarter les produits de la réaction secondaire et aussi produire une augmentation apparente de la réaction principale. Comme exemple, on peut citer l'action du carbonate de sodium dans l'hydrogénation du phénol en présence de nickel (ARMSTRONG et HILDITCH, *Proc. Roy. Soc.*, 102, A, 1922, p. 21), et l'emploi de sels ou d'oxygène dans l'hydrogénation par le platine colloïdal (WILLSTÄTTER, *Ber.*, 54, 1921, p. 113; ADAMS, *J. A. C. S.*, 45, 1923, p. 1073).

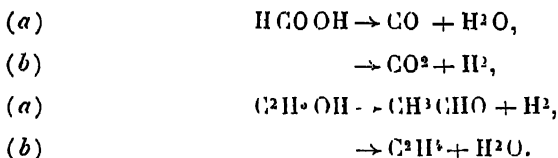
Dislocation catalytique de molécules complexes.

Un exemple de catalyse hétérogène qui réclame plus d'attention se rencontre dans les cas où une molécule peut se décomposer de plusieurs façons en présence d'un catalyseur, par exemple :

(*a*) $HCOOH \rightarrow CO + H^2O$,

(*b*) $\rightarrow CO^2 + H^2$,

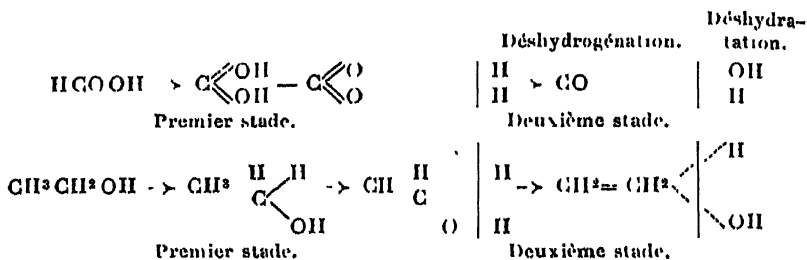
(*a*) $C^2H^5OH \rightarrow CH^3CHO + H^2$,

(*b*) $\rightarrow C^2H^4 + H^2O$.

Les deux réactions peuvent avoir lieu simultanément et relativement rapidement en présence de catalyseurs, par exemple acide formique sur le verre « duro », l'alcool éthylique en présence de bioxyde de manganèse.

Le rapport des vitesses des deux réactions (*a*) et (*b*) varie cependant d'une façon nette avec le catalyseur, l'action de déshydrogénation étant favorisée par des catalyseurs déshydrogénant comme les métaux, l'action déshydratante par des oxydes Hinshelwood a montré pour la décomposition de l'acide formique en présence de verre « duro » que le complément critique d'énergie des deux réactions est très différent. Le coefficient de température pour CO^2 est 1,7-1,8; pour CO, 1,3-1,4 et l'on peut prévoir une différence analogue entre les compléments respectifs des décompositions.

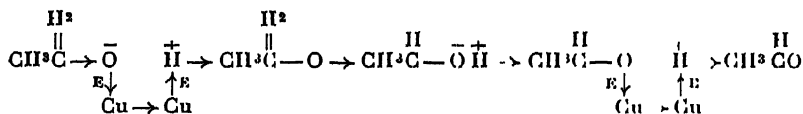
Nous pouvons imaginer d'abord que les molécules sont unies

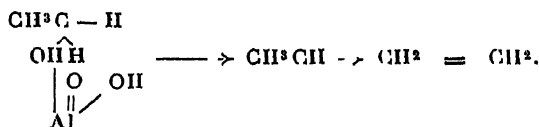
au catalyseur de la même façon dans chacune des réactions

		Déshydrogénation.	Déshydratation.
$HCOOH \rightarrow C\langle^{OH}_{OH} - C\langle^{O}_{O}$	Premier stade.	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \rightarrow CO$ Deuxième stade.	$\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}$
$CH^3CH^2OH \rightarrow CH^3\,C\langle^{H\ H}_{OH} \rightarrow CH\ \begin{matrix}H\\C\\O\end{matrix}$	Premier stade.	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \rightarrow CH^2 = CH^2\langle$ Deuxième stade.	$\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$

mais que la deuxième réaction déshydratante exige un complément critique d'énergie plus élevé que la réaction déshydrogénante en présence du même catalyseur.

Mais on peut aussi considérer la réaction d'un point de vue quelque peu différent comme une série de passages d'électrons de l'oxygène vers l'hydrogène avec l'aide d'un métal pour la déshydrogénation :

$$CH^3\overset{H^2}{\overset{\|}{C}} \rightarrow \underset{E\downarrow\ Cu}{\bar{O}}\quad \underset{\uparrow E\ Cu}{\overset{+}{H}} \rightarrow CH^3\overset{H^2}{\overset{\|}{C}} - O \rightarrow CH^3\overset{H}{C} - \bar{O}\overset{+}{H} \rightarrow CH^3\overset{H}{C} - \underset{E\downarrow\ Cu}{O}\quad \underset{\uparrow E\ Cu}{H} \rightarrow CH^3\overset{H}{C}O$$

$$(Cu \rightarrow Cu)\qquad\qquad (Cu \rightarrow Cu)$$

alors que pour la déshydratation le catalyseur est pratiquement un anhydride, par exemple $Al\langle^{OH}_{O}$ qui réagit avec les éléments de l'eau dans la molécule complexe :

$$\begin{matrix}CH^3C - H\\ OH\hat{H}\\ \mid O\quad OH\\ \mid \| /\\ Al\end{matrix} \longrightarrow CH^3CH \rightarrow CH^2 = CH^2.$$

The University, Cambridge.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. E. K. RIDEAL.

M. E.-F. Armstrong. — Les travaux concernant la catalyse ont atteint un stade où de réels progrès sont faits dans deux directions :

1° Quant à la manière dont l'attaque de la molécule organique est effectuée par la présence du catalyseur et 2° quant à la nature de la surface du catalyseur lui-même.

Il est intéressant de constater l'identité de conception à laquelle sont conduits M. Hardy et l'école physique qui postule l'existence d'une couche moléculaire à la surface du solide et, d'autre part, l'école chimique qui postule l'existence de composés chimiques entre la molécule organique et la surface du catalyseur.

L'idée de taches particulièrement actives à la surface du catalyseur a été tout d'abord suggérée par E.-F. Armstrong et T.-P. Hilditch, développée ensuite par Taylor pour une surface régulière où les molécules sont maintenues par une de leurs extrémités seulement, et enfin par moi-même quant au point de vue d'après lequel les atomes de nickel très actifs se séparent de la surface et prennent part à la réaction chimique

Je voudrais insister sur cette idée que l'absorption superficielle de l'oxygène (phénomène que M Rideal a considéré) ne peut être que d'une seule nature et que les deux autres formes dont M Rideal parle sont de véritables oxydations.

Quant à l'état superficiel des cristaux, on peut supposer que, même dans le diamant, une affinité existe à la surface de la masse. La quatrième valence de chaque atome de carbone superficiel resterait non saturée, mais, comme dans le benzène, cette affinité superficielle pourrait fort bien être repoussée, tout au moins en partie, à l'intérieur de la masse.

Quant aux variations du pouvoir absorbant d'une surface de charbon de bois, il faut considérer d'abord cette substance non pas comme du carbone pur, mais comme un hydrocarbure. Même le graphite contient peut-être une petite proportion d'atome d'hydrogène.

M. Barlow et moi-même étudions maintenant la construction d'un modèle de l'unité cristalline du graphite. Le graphite consiste probablement en trois formes de carbone : une forme éthanoïde, une forme benzénoïde et une forme paraffinoïde (diamant). L'absorption peut donc varier en différents endroits de la surface.

Quant à la forme sous laquelle le gaz est retenu par une surface solide, faut-il considérer l'oxygène, par exemple, comme attiré et retenu à la surface sous forme de molécule O ou comme atome séparé. Dans ce dernier cas, le phénomène serait une oxydation ordinaire et non pas un simple changement de l'état superficiel.

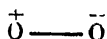
M. E.-K. Rideal. — Je partage l'opinion de M. H.-E. Armstrong que plusieurs espèces de réseaux, qui seraient représentés par les éléments éthyléniques et benzéniques, peuvent exister à la surface du carbone catalyseur.

Je crois être d'accord avec lui en ceci, que trois modifications d'adsorption peuvent être obtenues dans l'adsorption de l'oxygène par le carbone, c'est-à-dire qu'il existe trois sortes de liaisons superficielles carbone-oxygène, possédant un caractère différent. Il est très probable qu'une partie de cette différence est due à la manière dont les atomes de carbone superficiels sont liés aux atomes de carbone d'une couche inférieure, par exemple avec une structure thénoïde, paraffinoïde et benzénoïde.

Je pense que la liaison carbone-oxygène change simultanément avec la liaison carbone-carbone. Si cette liaison carbone-oxygène était identique dans tous les cas avec le type de liaison existant dans le monoxyde de carbone, il est difficile de voir, quelle que soit la substance adsorbante, comment le monoxyde de carbone adsorbé peut oxyder un acide tel que l'acide oxalique. De la même manière, on trouve que l'oxygène adsorbé par le nickel ou le cuivre peut être réduit par l'hydrogène à des températures loin en dessous de celles auxquelles se réduit un film d'oxyde de nickel ou de cuivre sur le même métal.

M. A. Job. — Je suppose que les molécules retenues par la surface sont surtout des molécules actives. En effet, on peut comparer l'adsorption à une dissolution, et l'on sait que si une molécule peut exister sous deux formes, c'est toujours la forme in-

stable qui est la plus soluble. Or, ici, la forme instable est précisément la forme active. Je me représente d'ailleurs cette forme active comme polarisée,

$$\overset{+}{O} — \overset{-}{O}$$

(à la manière de l'éthylène actif de M. Lowry), et je m'imagine, sur la surface qui retient ces molécules, une répartition de charges opposées.

M. Lowry. — Puisque l'oxygène ne réagit qu'en présence d'un catalyseur, je suppose que le gaz oxygène ne contient aucune molécule. Celle-ci ne se formerait qu'au contact du catalyseur et peut-être seulement durant la transformation chimique elle-même.

M. E.-K. Rideal. — Nous ne pouvons admettre, quand un catalyseur métallique est soumis à l'action de l'oxygène, que seules les molécules polaires hypothétiques de M. Job soient adsorbées. M. Knudsen a montré que le coefficient d'accommodement de la plupart des gaz est de 90 pour 100, c'est-à-dire que la grande majorité des molécules d'oxygène qui touchent la surface sont adsorbées. Il est évidemment possible et même probable qu'au moment où une molécule pénètre dans le champ des forces de la surface métallique, certaine polarisation induite se produit dans la molécule. La probabilité d'une telle polarisation est surtout grande là où la molécule est adsorbée par deux ou trois points à la fois.

M. W.-L. Bragg. — Les quelques points suivants peuvent présenter de l'intérêt pour le sujet en discussion

Ce que l'analyse par les rayons X nous révèle, c'est la structure interne du cristal et il nous est impossible d'en déduire directement quelque chose quant à la structure même de la surface

L'étude de cristaux excessivement petits dans l'état colloïdal, tels que ceux étudiés par Scherrer avec des particules d'or, montre que la structure cristalline est régulière même quand les cristaux ont une épaisseur ne dépassant pas un petit nombre d'atomes dans chaque direction. La dimension de ces particules peut être déduite des résultats obtenus par les rayons X parce que les halos

de diffraction obtenus dans l'étude des poudres sont très diffus quand les cristaux sont petits. Cet effet est couramment observé dans l'analyse des cristaux par les rayons X, et il est généralement possible d'obtenir la poudre sous une forme plus satisfaisante en la chauffant de manière que les cristaux les plus petits se soudent pour en former de plus grands qui fournissent alors des effets de diffraction bien nets. Dans tous les cas, la structure de très petits cristaux semble être la même que celle des cristaux plus grands, si bien qu'on peut supposer avec quelque assurance que la structure cristalline parfaite s'étend jusqu'à une distance d'un ou deux atomes de la surface extérieure.

D'autre part, les cristaux grandissent régulièrement, les cristaux de nitrate de sodium, par exemple, s'orientent quand ils sont déposés sur une surface fraîche de calcite ainsi que M. Mauguin l'a rappelé. Tous ces faits nous portent à conclure que la véritable position des atomes à la surface extérieure est à peu près la même que celle correspondant à la structure cristalline interne.

En résumé, les forces qui coordonnent le cristal semblent être si puissantes et localisées dans une si petite sphère d'influence ne dépassant pas le diamètre d'une molécule, que la structure cristalline peut être considérée comme subsistant jusqu'à la surface même.

Nous devons supposer cependant qu'il se produit quelques déformations dans la structure des atomes qui se trouvent à la surface et que de là résulte une diminution des champs de force dans les parages immédiats de la surface. Pour choisir un cas simple, on peut étudier la face complexe d'un cristal de sel gemme. Les atomes superficiels de sodium et de chlore doivent être fortement polarisés par les ions de signe contraire qui se trouvent sous eux. Il en résultera une disparition presque complète du champ électrostatique au dehors du cristal. Ceci se produira probablement de la manière suivante : Considérons les atomes comme représentés par de petites sphères conductrices (hypothèse de Mosotti), de telles dimensions que l'atome et la sphère deviennent des dipôles de même force dans un champ électrique. Si l'on fait cela pour le sel gemme, les sphères occupent la plus grande partie de l'espace libre Soit un modèle cristallin contenant ces sphères chargées positivement et négativement de manière à en

faire des ions. Il est évident qu'à la surface presque aucune ligne de force ne se répand dans le milieu extérieur, mais qu'elles relieront à de courtes distances les sphères voisines du cristal. Il en résulte que les atomes superficiels se conduiront à peu près comme s'ils ne contenaient aucune charge électrique.

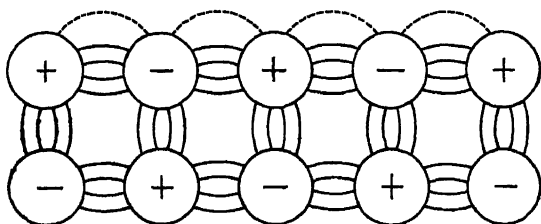



Fig. 1.

Un élève de M. Born a calculé l'énergie superficielle des cristaux en tenant compte de cet effet de polarisation et a obtenu des résultats concordant avec la valeur expérimentale.

On sait que les faces cristallines grandissent non pas par l'addition simultanée de substances sur toute la superficie d'une face, mais que l'accroissement se produit par une série de degrés. En quelques points, la face cristalline s'accroît et à partir de ces points une couche de même épaisseur s'étend progressivement sur toute la face Aux points où se rencontrent la nouvelle et la vieille surface les champs de forces sont puissants et de nouvelles molécules sont attirées vers le cristal. Peut-être cette disposition a-t-elle quelques rapports avec les îlots d'activité dont M Rideal parle dans son rapport.

Le cas du charbon de bois est intéressant parce que MM. Debye et Scherrer ont cru tout d'abord avoir démontré l'existence d'une série continue de substances entre la structure du charbon de bois et celle du graphite Ils supposaient que la structure du graphite subsistait dans tous les cas, mais que les cristaux devenaient de plus en plus petits pour finir par ne plus pouvoir être distingués d'une surface amorphe.

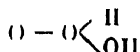
Je voudrais savoir de M. Rideal si des essais ont été faits pour mettre en rapport la proportion de la surface active avec la grandeur des cristaux étudiés, grandeur qui pourrait être déterminée à l'aide de l'analyse des rayons X.

Je ne suis pas tout à fait sûr que les expériences de Debye et Scherrer ont été confirmées par d'autres auteurs ; mais il semble bien que nous sommes ici en présence d'un cas où l'étude de l'activité catalytique et l'analyse par les rayons X pourraient fournir des résultats très intéressants par leur combinaison.

M. E.-K. Rideal. — MM. Shearer et Hull m'ont fait savoir qu'il est possible de reconnaître la présence d'un métal à l'état amorphe dans des cristaux pulvérisés en observant l'élargissement des halos dans les photographies des rayons X diffractés par la méthode Laue Debye. Des échantillons de métaux actifs possédant 10 pour 100 de ces parties amorphes montreraient déjà cet élargissement et l'on a observé un léger effet dans cette direction.

M. H. Von Euler. — Concernant l'existence de molécules d'oxygène actives, supposée par M. Job, le fait suivant pourra l'intéresser. L'oxygène se comporte comme un acide très faible dont la constante de dissociation électrolytique K_a est 10^{-15} ainsi que le montre la mesure de solubilité.

On peut conclure de ces observations qu'il existe des molécules d'oxygène hydraté

$$O-O\left\langle\begin{array}{l}H\\OH\end{array}\right.$$

qui se dissocient en ions $(O=O-OH)^-$ et H^+.

On pourrait supposer qu'il existe des ions amphotères $O+-O-$, mais la constante de dissociation basique de l'oxygène gazeux n'a pas encore été mesurée.

M. Swarts. — La question de la constitution de la surface d'un cristal me remet en mémoire les travaux de W. Spring sur le rôle de la pression dans les combinaisons chimiques et notamment de la combinaison du zinc et du cuivre à basse température par simple contact de surfaces propres.

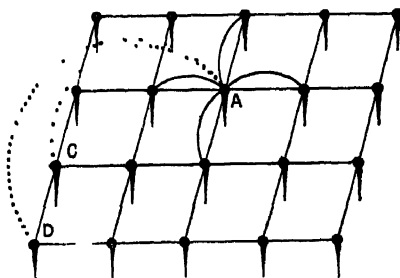
Pour expliquer ces phénomènes, Spring avait admis dans les solides l'existence de deux espèces de molécules : les unes, molécules solides proprement dites, à interliaisons rigides ; les autres, qu'il appelait liquidogènes étant douées d'une certaine mobilité.

Cette conception de la constitution des corps solides ne fut pas accueillie avec faveur; aujourd'hui, que nos connaissances sur l'état solide se sont mieux précisées, on peut, me paraît-il, la reprendre avec quelque modification.

L'état solide est caractérisé par l'orientation des forces de liaison des atomes ou molécules selon des directions fixes, l'état liquide par l'isotropie. Or, la surface d'un cristal présente un certain degré d'anisotropie.

Les valences non saturées des groupes de la surface doivent se répartir sur les atomes voisins suivant des lignes de force courbes dont le plus grand nombre se termine aux atomes immédiatement voisins; quelques-unes (AC, AD) aboutissent à des atomes plus éloignés, créant un champ secondaire très dispersé et sans orientation définie comparable au champ dans un liquide. C'est ce champ secondaire qui capte les molécules gazeuses ou liquides et constitue le champ efficace dans les phénomènes d'adsorption et dans la tension superficielle. Ce champ secondaire intervient d'autant plus activement :

1° que le réseau est moins dense, et M. Rideal vient de faire

Fig. 2.

remarquer que la tension superficielle d'une surface cristalline est d'autant plus grande que le réseau est moins compact;

2° que le champ extérieur est plus intense. A cet égard il doit y avoir une différence très nette entre les cristaux dans lesquels les liaisons se font par des électrovalences et ceux dans lesquels interviennent des covalences; dans ces derniers, le champ externe du cristal doit être beaucoup plus faible.

Ainsi s'explique la différence qui s'observe entre les différentes variétés du carbone. Dans le diamant, où n'interviennent que des covalences, le pouvoir adsorbant, sans être nul, est très faible. Il n'y a probablement que deux formes de carbone, le carbone dit amorphe n'est sans doute que du graphite mal cristallisé. Dans ce graphite, la quatrième valence, celle qui est coupée par le plan de clivage, présente un degré de dispersion plus prononcé et se rapproche d'une électrovalence.

La même théorie explique le pouvoir catalyseur si peu prononcé des parois de paraffine opposé à celui du verre auquel M. Rideal a fait allusion. Dans la paraffine, la maille cristalline est formée de molécules entières, réunies par des valences dites résiduelles peu importantes et le champ extérieur de la surface doit y être infime. Le verre, au contraire, substance amorphe, présente une isotropie parfaite · il en est de même de son champ superficiel dont l'importance doit être considérable. L'activité des formes colloïdales doit être attribuée, au moins en partie, à une cause analogue.

Les irrégularités de surface, les groupes d'atomes proéminents dont on admet l'existence pour expliquer certaines particularités de l'action catalytique des surfaces métalliques, contribuent également à la dispersion et à l'anisotropie du champ superficiel.

M. Ch. Mauguin — L'existence de champs de forces anisotropes au voisinage des surfaces cristallines n'est pas douteuse. Ces champs se manifestent avec la plus grande netteté dans les phénomènes d'orientation bien connus qui s'observent lorsqu'on fait cristalliser une substance sur une surface cristalline : NO^3Na sur calcite, KCl sur mica. J'ai montré que les particules qui constituent les liquides anisotropes de Lehmann, placées dans le champ de forces d'une face cristalline (azonyanisol sur clivage de mica), prennent une orientation bien définie, en relation avec la structure du support. M. Grandjean a découvert de nombreux cas analogues et montré la généralité de ces phénomènes d'orientation. Toutefois, ces champs de forces ne s'assemblent qu'à des distances très petites de la surface cristalline; l'orientation de l'azonyannisol, très régulière sur un clivage frais

de mica, est très imparfaite ou même ne se produit pas dès que la surface a été souillée par une trace de substances étrangère.

M. E.-F. ARMSTRONG. — Si les mesures de Taylor pour les vitesses adsorbantes sont véritablement des mesures d'effet superficiel, la réponse à la question : « Un gaz tel que l'hydrogène est-il adsorbé à l'état moléculaire ou à l'état atomique ? » serait certainement en faveur de cette dernière manière de voir. Mais cet argument n'est que d'application limitée.

D'autre part, le curieux phénomène par lequel la surface d'un catalyseur devient rugueuse au cours de son usage semble bien une indication que les molécules gazeuses ont pénétré à l'intérieur de la masse et se sont combinées avec elle.

Quant à ce qui se passe pour des liaisons éthyléniques, je suppose que les molécules sont étendues tout du long sur la surface métallique et soudées à celle-ci aux points de non-saturation qui seraient ainsi les centres d'actions catalytiques.

M. LOWRY — Je suis d'accord avec le tableau dressé par M. Swarts quant au caractère polaire des surfaces métalliques et de l'existence d'un champ de forces extérieur à ces surfaces.

A la suite de suggestions que j'ai faites à M. Norrish, il a, dans des expériences décrites à la page 467 du Rapport de M. Rideal, recherché si la combinaison de l'éthylène et du brome était une réaction symétrique ou si elle réclamait la présence d'une surface polarisée.

En recouvrant la surface polarisée du verre au moyen de paraffine solide, la réaction est complètement arrêtée pour un court laps de temps et ensuite elle réapparaît mais à une vitesse 16 fois plus faible qu'au contact d'une surface de verre non paraffinée.

La surface de verre citée dans le tableau doit être considérée comme recouverte d'un film d'humidité, avant de servir elle n'avait pas été soumise à l'action d'une haute température capable d'enlever la couche superficielle d'humidité.

M. JAEGER. — Je voudrais faire remarquer, à propos du rapport fort intéressant de M. Rideal et aussi de celui de M. E.-F. Armstrong, une objection à leur énoncé, suivant laquelle pour les

catalyseurs complètement couverts d'une couche moléculaire de gaz adsorbé, la capacité de saturation d'un même catalyseur pour des gaz divers devrait être la même. Il me semble que cette conclusion peut à peine être considérée comme étant valide, surtout si l'on admet que ces actions sont exclusivement de nature chimique; car alors les affinités chimiques particulières des gaz pour les atomes du catalyseur ne peuvent pas être négligées. Quand on pense, par exemple, à l'affinité totalement différente de l'oxyde de carbone pour le fer $(Fe\,CO)^4$, et pour le nickel $(Ni\,CO)^5$, etc. Il est à peine imaginable que ces différences ne joueraient pas un rôle décisif, dans la manière spéciale — à l'instar d'un échiquier — où les molécules du gaz absorbé sont attachées aux molécules du métal et de la façon dont elles sont distribuées dans la couche couvrant la surface du catalyseur. Alors, même dans les conditions simplifiées supposées par M. Rideal, il sera probable, d'après moi, que la capacité de saturation de divers gaz pour un même métal variera entre des limites considérablement éloignées.

En ce qui concerne l'augmentation du pouvoir catalyseur avec une élévation du degré de dispersion du métal catalyseur, fait mentionné par M. Rideal et défendu surtout par M. Armstrong fils, je ne crois pas que cet énoncé puisse être considéré comme exact. Nous avons, dans les solutions colloïdales des métaux, des moyens qui, en beaucoup de cas, sont extrêmement bien appropriés pour illustrer cette influence de la dispersion du métal catalyseur sur son pouvoir catalytique. Si la dispersion est continuée jusqu'à la dispersion moléculaire, l'influence catalysatrice disparaît d'ordinaire. On peut donc prévoir, qu'en général, le pouvoir catalyseur d'un métal sera une fonction du degré de dispersion telle qu'avec l'agrandissement de celui-ci la force catalysatrice augmentera d'abord, passera par un maximum et diminuera ensuite. Et c'est exactement ce que prouve l'expérience. En 1913, M. St. Brusznyak (*Z. f. phys. Chem.*, 85, p. 681) a déjà montré, en employant des solutions d'or colloïdal de divers degrés de dispersion et de même concentration moléculaire, que le pouvoir catalyseur de ces solutions s'accroît avec le degré de dispersion pour diminuer ensuite rapidement.

Une troisième remarque se rattache à la suggestion de M. Rideal,

qu'il existerait un certain parallélisme entre l'inertie spécifique d'un métal comme catalyseur dans les hydrogénations, et le phénomène de la surtension électrolytique cathodique de ces métaux. Il est possible qu'un tel parallélisme existe dans des cas particuliers, mais j'hésiterais de le considérer comme étant général. Ainsi, par exemple, la surtension cathodique du platine dans une solution d'acide sulfurique (2 N), n'est en réalité que de 0,07 volt; cependant, la surtension du nickel dans la même solution s'élève jusqu'à 0,74 volt, valeur 10 fois plus grande, tandis qu'elle atteint des valeurs analogues pour le cuivre (0,79 volt), et pour l'or (même 0,95 volt); cependant, on ne peut pas dire que ces métaux, surtout le nickel, soient inertes comme catalyseurs.

Enfin, je voudrais rappeler ici le fait beaucoup plus contesté, mais néanmoins constaté certainement par l'expérience, que pour un nombre d'hydrogénations, il semble être nécessaire d'ajouter une petite quantité d'oxygène, afin que la réaction ait réellement lieu. Il semble même que, sans l'addition de traces d'oxygène, beaucoup de ces réactions n'aient pas lieu du tout. Peut-être M. Rideal pourra-t-il nous expliquer de quelle manière cette influence accélératrice de l'oxygène peut être mise en harmonie avec ses vues sur la catalyse hétérogène et quel mécanisme de réaction on doit supposer dans de tels cas.

M. Rideal. — M. Jaeger a rappelé que la capacité de saturation de différents gaz adsorbés dépend de la façon dont les molécules de gaz sont attachées aux molécules du métal et distribuées dans la couche couvrant la surface du catalyseur.

A mon avis, nous pouvons accepter comme très probable que les lois de la valence sont satisfaites dans ce cas Sur une surface de platine où la distance interatomique est de 4 U Å, nous pourrions croire, d'après les vues de M. Jaeger, à une plus forte densité d'adsorption de l'hydrogène que de l'éthylène Or, c'est l'inverse qui se présente réellement.

Je crois qu'il existe un parallélisme très étroit entre la surtension électrolytique et l'activité catalytique, si nous considérons l'activité des métaux dans l'hydrogénation des doubles soudures des composés organiques et mesurons les surtensions dans des conditions telles qu'aucune résistance secondaire provenant des

bulles gazeuses ne soit introduite dans le circuit. Quant à la présence nécessaire de l'oxygène dans les hydrogénations, je crois que dans tous les cas l'oxygène est nécessaire si un poison de catalyse se forme durant l'hydrogénation par suite de réactions secondaires ou s'il était originalement dans la solution. Ainsi, dans la réduction de l'aldéhyde, les poisons formés pourraient être des polymères qui seraient détruits par oxydation. Les travaux de R. Adam sont importants à ce point de vue.

Je ne pense pas qu'en général, un seul atome d'un métal puisse jouir de l'activité catalytique. A mon avis, cela est dû d'abord à l'absence de forces superficielles et, d'autre part, à ce que les deux réactifs doivent être adsorbés, ce qui nécessite dans la plupart des cas la présence d'au moins quatre atomes superficiels. Nous ne savons pas quelle doit être la grandeur minimum d'un agrégat pour qu'il manifeste des forces superficielles, mais il est probable qu'il doit contenir beaucoup plus qu'un atome.

M. H.-E. Armstrong rappelle l'hypothèse faite par M. Rideal, d'après laquelle la surface catalysatrice ne posséderait qu'une activité locale et non pas générale et que dans tous les changements seules la surface et la molécule de gaz réagissantes sont intéressées.

Si les transformations chimiques ne se produisent qu'en un circuit complet, la rapidité de l'effet dépendra entièrement des possibilités qui existent pour la formation de tels circuits ou de groupes de molécules et non pas de l'existence à la surface de régions actives ou de la présence de molécules gazeuses d'une activité particulière.

Les travaux récents concernant la théorie de la plaque photographique ont montré que les cristaux du bromure d'argent ne seraient pas tous sensibles à l'action de la lumière, mais seulement localement et en des points où quelque agent d'activation serait présent.

A mon avis, des hypothèses supplémentaires sont peu désirables, et ce dont on a réellement besoin, c'est une étude très soignée et complète de quelques cas spéciaux.

LA

CATALYSE PAR LES SURFACES SOLIDES

PAR MM. E. F. ARMSTRONG D. Sc., F. R S
ET T. P. HILDITCH D. Sc.

Dans ce mémoire, nous désirons donner un compte rendu détaillé de nos connaissances sur la catalyse par les surfaces solides. Dans ces dernières années, des progrès considérables ont été réalisés grâce aux efforts d'un groupe nombreux de savants cherchant à comprendre le rôle joué par les catalyseurs solides dans des réactions telles que l'hydrogénation, la déshydrogénation, la déshydratation, etc. Il nous a semblé que c'était le moment de passer en revue les questions sur lesquelles l'accord a été plus ou moins réalisé, et celles qui restent encore à résoudre.

Le sujet est vaste et ses limites sont mal définies; nous nous occuperons surtout de certains aspects du problème tels que l'hydrogénation et la déshydrogénation des gaz ou des systèmes gaz-liquides, à la surface des catalyseurs métalliques, questions qui dans ces derniers temps ont été beaucoup étudiées. A notre connaissance, on peut dire que toutes les explications générales de l'action catalytique qui ont été données récemment à la suite de recherches faites dans ce domaine sont applicables au cas général de catalyse par les surfaces solides.

Trois facteurs interviennent surtout dans ces réactions; ce sont :

1° La surface du catalyseur, qui doit être aussi grande que possible par unité de masse afin d'obtenir une activité maximum;

2° La surface du catalyseur solide doit être capable de retenir les molécules entrant en réaction par un mécanisme qu'il est impossible de distinguer de celui de l'affinité chimique; en d'autres

mots, la surface doit adsorber spécifiquement les substances en réaction;

3° En présence d'une surface appropriée l'action catalytique n'aura lieu que s'il existe sur cette surface, formant la surface elle-même ou déposée sur elle, un corps spécial capable de former temporairement des composés avec les substances en présence (complexes d'adsorption).

Par exemple, le contact de l'hydrogène et de l'éthylène sur une telle surface ne produira de l'éthane qu'en présence de corps bien déterminés exerçant une action spécifique nette, tels que le palladium, le platine, le nickel ou le cuivre. D'autre part, l'oxyde de carbone et l'hydrogène réagissent en présence d'une surface de nickel pour former du méthane et de l'eau; mais une surface de cuivre n'amène aucune transformation, quoique l'adsorption caractéristique s'effectue dans la même proportion. Le cuivre est un adsorbant pour l'oxyde de carbone et l'hydrogène, mais n'est pas un catalyseur spécifique pour cette réaction [1].

En envisageant avec plus de détails ces aspects de la question on peut dire, en ce qui concerne la surface du catalyseur, que la nécessité d'un développement aussi grand que possible et d'une rugosité maximum a été reconnue depuis de nombreuses années. Il y a un siècle, par exemple, on était bien au courant du fait que dans les réactions chimiques la variété spongieuse et amorphe du platine est plus efficace que le métal compact.

Dans quelques industries et notamment dans celle de l'acide sulfurique, l'emploi de catalyseurs répartis sur un support poreux ou étalés sous forme spongieuse était connu comme très avantageux longtemps avant qu'aient pu être fournies les explications détaillées de l'action des surfaces que nous possédons aujourd'hui.

Notons, pour son intérêt historique et pour son importance dans une argumentation que nous exposerons plus loin, l'emploi du kieselguhr, comme support pour le nickel dans les procédés industriels de durcissement des huiles, non pas, à l'origine du moins,

---

[1] H.-S. TAYLOR, *Colloid Symposium Monograph.*, 1923, p. 113. — R.-N PEASE, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 45, 1923, p. 2299.

pour en augmenter l'activité, mais pour faciliter la filtration de la graisse durcie.

En employant du nickel privé de support, il était excessivement difficile d'enlever les particules de métal en suspension à l'état d'extrême division. Ultérieurement, on a observé que le catalyseur nickel-kieselguhr est plus facile à préparer et à maintenir actif et qu'il est moins altérable aux températures élevées que le nickel privé de support.

L'attention de nombreux chercheurs s'est déjà portée sur le rapport existant entre la surface utile du catalyseur et son activité catalytique : nous nous contenterons donc d'illustrer la règle générale qui exige pour le catalyseur le maximum de surface utile par unité de masse en reproduisant deux tableaux d'un de nos précédents mémoires (1), ainsi que certaines données quantitatives d'adsorption dues à Benton (2) et à Gauger et Taylor (3) :

Tableau montrant la corrélation entre la densité, le volume apparent et l'activité catalytique du nickel.

Origine du nickel réduit	Densité	Volume apparent en cm³ par gr	Température de réduction en degrés C	Nickel réduit: Densité	Nickel réduit: Volume apparent en cm³ par gr	Activité catalytique
Oxyde fondu en poudre	6,96	0,35	500	8,14	0,52	nulle
Hydroxyde précipité	5,41	0,87	300	7,85	0,83	bonne
			500	8,18	0,56	très faible
Le même sur kieselguhr..	1,63	»	500	1,85	0,67	très grande

Activites comparées d'un catalyseur nickel-kieselguhr contenant des proportions différentes de nickel métallique.

Les activités furent mesurées par la vitesse initiale d'hydrogénation de l'huile de lin, lorsque l'adsorption de l'hydrogène par unité de temps est à peu près constante : le tableau montre que

(1) *Proc. Roy. Soc.*, t. 99, 1921, (A), p. 492, 495.
(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 45, 1923, p. 887, 900.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 45, 1923, p. 923.

c'est le nickel à la surface du catalyseur qui joue le rôle prépondérant dans l'activité déployée :

Pourcentage de nickel réduit.	Rapport du nickel réduit au nickel total	Activité catalytique. H^2 absorbé en litres par minute.	Activité catalytique. Rapport (l'unité étant le catalyseur le plus actif).
2,88	0,199	0,130	0,280
3,56	0,246	0,159	0,342
5,63	0,389	0,302	0,649
6,45	0,445	0,333	0,716
8,46	0,583	0,456	0,981
10,36	0,714	0,465	1,000
12,85	0,886	0,465	1,000
14,19	0,979	0,445	0,957

Adsorption par le cuivre.

Nature du CuO.	Adsorption par 200g Cu à 25° à 760m. CO^2.	O^2	CO.
Fortement chauffé.....	0,015	0,005	0,012
Nitrate calciné.......	0,132	0,00	0,180
Hydroxyde précipité. .	36,2 (0° C.)	1,0 (0° C.)	13,3 (0° C.)

Adsorption de l'hydrogène par le nickel

Catalyseur	H^2, adsorbé par gramme de nickel sous une pression de 750mm. 25°	80°,5°	175°	184°	200°	210°	250°
Nickel sans support .	0,69	0,63	»	0,53	»	0,48	»
Ni sur diatomées. .	»	»	5,2	»	5,1	»	4,73

Nous laisserons de côté l'étude des questions nouvelles soulevées par cette généralisation jusqu'à ce que nous ayons examiné jusqu'à quel point un accord a été réalisé sur la question fondamentale du rôle d'un catalyseur qui est spécifique pour une réaction chimique donnée.

Actuellement on peut dire, sans grand risque de contradiction, que peu ou pas du progrès ne furent réalisés dans le domaine de l'étude physique des catalyseurs, aussi longtemps que les dogmes de l'école physico-chimique d'inspiration allemande furent acceptés comme vrais, c'est-à-dire jusqu'au début de ce siècle.

Sabatier, il est vrai, qui dans le domaine de la chimie orga-

nique a découvert tant de nouveaux exemples de catalyse par les surfaces solides, a vivement soutenu que les réactions étudiées par lui devaient recevoir une explication d'ordre chimique basée sur l'existence de composés intermédiaires. Il a montré l'extrême spécificité de l'action de différents catalyseurs (1). Mais en ce qui concerne l'hydrogénation, même Sabatier, se contenta de postuler une action intermédiaire d'hydrures métalliques.

Le progrès le plus important fait actuellement dans la théorie générale de telles catalyses consiste à admettre une association entre *les molécules organiques subissant un changement et le catalyseur solide*, comme le facteur principal dans l'action de ces catalyseurs.

Ceci se révéla au fur et à mesure que l'on reconnut à quel degré l'hydrogénation est sélective : H.-K. Moore, Richter et van Arsdel (2) ont montré que la linoléine de l'huile de coton s'hydrogène de préférence à l'oléine; C.-W. Moore et T.-P. Hilditch (3), Knuth, Richardson et Milligan (4) ont publié ensuite des données montrant que le phénomène est général dans le cas des éthers non saturés des acides gras supérieurs. Parmi d'autres chercheurs, Vavon (5) observa, dans l'hydrogénation de la carvone et de composés dérivés en présence de palladium, que l'addition d'hydrogène se fait en trois stades différents, les deux soudures éthyléniques étant successivement saturées et ensuite le groupe cétonique.

Nous avons constaté un phénomène analogue avec le nickel employé comme catalyseur dans le cas du citral, du linalol et d'autres composés, et dès 1912, Paal (6) établit que dans un composé diéthylénique, l'hydrogénation pouvait se faire par stades à moins que les doubles liaisons ne soient adjacentes ou conjuguées.

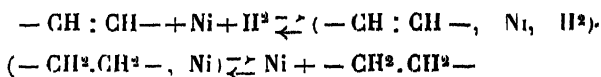
Bien plus, le travail de C.-W. Moore (7) a montré que par l'hy-

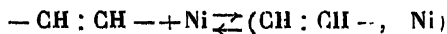
(1) *La Catalyse en chimie organique*, 1920, p. 48-66.
(2) *J. Ind. Eng. Chem.*, t. 9, 1917, p. 451.
(3) *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 42, 1923, p. 15 T.
(4) *J. Ind. Eng. Chem.*, t. 16, 1924, p. 519.
(5) *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 68.
(6) *Ber.*, t. 45, 1912, p. 2221.
(7) *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 38, 1919, p. 329 T.

drogénation d'un éther de l'acide oléique, on obtient outre l'éther stéarique deux isomères de cet éther, notamment l'éther de l'acide élaïdique, l'isomère géométrique de l'acide oléique, et celui d'un acide isooléique dans lequel la liaison éthylénique a été déplacée et éloignée du groupe carboxylique.

Toutes ces preuves semblent bien montrer la relation étroite qui doit exister entre la molécule organique et le catalyseur métallique. Cette nécessité a été confirmée par la publication d'une importante série de mesures sur la vitesse d'hydrogénation d'une variété de composés à l'état liquide (¹), montrant que, dans des conditions idéales, la vitesse de transformation est la même par unité de temps durant toute la réaction. On en a conclu que l'action dont on mesurait réellement la vitesse était la décomposition par l'hydrogène d'un complexe intermédiaire produit momentanément entre catalyseur et composé non saturé.

Nous avons soutenu que l'hydrogénation à la surface d'un catalyseur est due à une réaction primaire entre catalyseur et composé non saturé (cette action, produite par des forces chimiques, ne donnerait pas nécessairement lieu à un composé stable pouvant être isolé); ensuite le complexe formé est, ou bien décomposé par l'hydrogène

$$-CH:CH- + Ni + H^2 \rightleftarrows (-CH:CH-,\ Ni,\ H^2).$$
$$(-CH^2.CH^2-,\ Ni) \rightleftarrows Ni + -CH^2.CH^2-$$

ou bien réduit de nouveau en ses composants

$$-CH:CH- + Ni \rightleftarrows (CH:CH-,\ Ni)$$

et, dans ce cas, il ne peut y avoir formation de la forme *cis* ou *trans* du dérivé éthylénique.

Dans le cas des composés contenant une longue chaîne aliphatique, une déshydrogénation sélective ultérieure du complexe final $(-CH^2.CH^2-,\ Ni)$ explique l'apparition d'autres isomères du composé éthylénique initial.

L'intervention de ce complexe du catalyseur et du composé *saturé* est encore démontrée par le fait que dans un mélange le

(¹) ARMSTRONG et HILDITCH, *Proc. Roy. Soc.*, t. 96, (A), 1919, p. 137-326; t. 98, (A), 1920, p. 27; t. 100, (A), 1921, p. 243.

nickel est capable de transférer de l'hydrogène d'un constituant saturé à un autre non saturé [1]. Dans un mélange des deux, par exemple, le cyclohexanol et le cinnamate de méthyle en présence de nickel, l'hydrogène gazeux étant absent, sont transformés, à 180° C., en un mélange en équilibre contenant, en plus de ces substances, de la cyclohexanone et du β-phénylpropionate de méthyle.

Nous en avons donc conclu que le composé organique saturé, l'hydrogène et surtout le composé non saturé, doivent être considérés comme unis au nickel au moment de la transformation par des forces qu'il est impossible de distinguer de ce que l'on dénomme habituellement « l'affinité chimique ».

Il s'ensuit comme corollaire, que le complexe intermédiaire, ou composé d'adsorption, est un système extrêmement labile qui, une fois produit, peut se décomposer de toutes les manières possibles; dans l'exemple donné du nickel, composé non saturé et hydrogène, les produits peuvent être :

Un composé saturé;
Le composé non saturé original et l'hydrogène;
Des isomères du composé non saturé original et de l'hydrogène;
et dans ce cas particulier, leur présence à tous a été observée.

De plus, si l'éther élaïdique stéréoisomère est partiellement hydrogéné, le mélange des produits formés comprend non seulement les éthers stéarique et élaïdique, ainsi que l'éther isooléique d'hydrogénation qui est l'isomère de structure, mais aussi les éthers de l'acide oléique liquide ordinaire.

Une contribution des plus importantes à ce point de vue fut apportée par Taylor [2] et ses élèves au début de leurs études sur l'adsorption de divers gaz par des catalyseurs métalliques tels que le nickel et le cuivre Ce travail établit immédiatement le fait important, que les molécules des combinaisons du carbone, telles que celles de l'éthylène, de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique, ainsi que de l'hydrogène, sont adsorbées par ces métaux

---

(1) Zelinski et Glinka, *Ber.*, t. 44, 1911, p. 2305. — Armstrong et Hilditch, *Proc. Roy Soc*, t. 96, (A), 1919, p. 322.

(2) Taylor et Burns, *J. Amer. Chem Soc*, t. 43 1921, p. 1277.

en quantité beaucoup plus grande que les gaz inertes, tels que l'azote ou l'hélium : l'ordre de grandeur de ces adsorptions étant bien plus élevé que celui admis jusqu'à présent pour l'adsorption des gaz par une surface solide poreuse.

Quelques résultats typiques sont donnés dans le tableau suivant :

Gaz	Centimètres cubes nécessaires pour remplir la boule, réduits à des conditions normales de température et de pression.				Volume de gaz retenu par l'unité de volume de métal			
	25°	110°.	184°.	218°.	25°	110°.	184°.	218°.
				Nickel actif I.				
N^2...	9,60	7,40	»	5,95	»	»	»	»
H^2.	12,35	10,35	»	8,80	3,90	4,30	»	4,05
				Nickel actif II.				
N^2.	14,50	11,10	9,40	8,85	»	»	»	»
H^2. .	21,10	17,30	»	15,20	4,15	3,90	»	4,00
CO^2	16,35	11,90	»	9,50	1,15	0,50	»	0,40
CO .	»	»	15,00	»	»	»	3,50	»
C^2H^4.	21,00	16,65	»	12,90	4,10	3,50	»	2,55
				Nickel inactif III (obtenu en chauffant du nickel II jusqu'à 600-700° C.				
N^2. .	13,30	10,85	8,75	8,25	»	»	»	»
H^2 ..	13,65	10,80	»	8,80	0,25	0,30	»	0,35
CO^2.	13,60	10,45	»	8,30	0,20	0,06	»	$<$0,05
CO..	»	»	9,90	»	»	»	0,75	»
C^2H^4	14,30	10,90	»	8,50	0,65	0,35	»	0,15
				Cuivre.				
N^2 .	22,40	17,45	»	13,90	»	»	»	»
H^2.	22,40	17,55	»	13,90	$<$0,05	$<$0,05	»	$<$0,05
CO^2.	22,55	17,50	»	13,90	0,06	$<$0,05	»	$<$0,05
CO..	23,90	18,10	»	13,90	0,60	0,25	»	$<$0,05
C^2H^4	24,10	18,10	»	13,90	0,65	0,25	»	$<$0,05
O^2.	22,35	»	»	»	$<$0,05	»	»	»
He..	22,35	»	»	»	»	»	»	»

Plus récemment, Beebe et Taylor [1] ont montré que la chaleur d'adsorption de l'hydrogène par le nickel varie de 13 500 à 20 500 calories (d'après le passé de la substance adsorbante). La grandeur du nombre montre que le phénomène n'est pas une condensation (cm : 450 calories), mais qu'il est comparable à une réaction chimique peu violente. Les valeurs obtenues avec l'hydrogène et le cuivre sont analogues.

Ces dernières semblent être la preuve définitive du théorème général, que l'association entre les composés réagissants et le catalyseur métallique a sûrement un caractère chimique. Comme Taylor [2] le remarque : « Il est donc évident que dans l'étude, d'une part des isothermes d'adsorption de divers systèmes catalyseur-gaz et, d'autre part, dans la détermination des chaleurs d'adsorption, nous avons deux instruments puissants pour examiner de plus près le mécanisme de l'action catalytique. »

« Nous considérons la légère variation de l'adsorption avec la pression qui se produit dans de nombreux cas étudiés après la grande adsorption initiale aux pressions partielles plus basses comme la meilleure preuve en faveur de la théorie de Langmuir, d'une couche monomoléculaire La tendance à accumuler des couches de molécules adsorbées à ces surfaces est évidemment très faible »

A un autre point de vue, ce travail clôt un chapitre de nos connaissances sur le mécanisme de la catalyse de contact, il établit indubitablement le caractère spécifiquement chimique de ces changements et met fin, une fois pour toutes, à la longue discussion de savoir si l'action de contact n'est pas exclusivement de nature physique.

Admettre la nature chimique de l'action n'est toutefois pas synonyme d'une compréhension complète de son mécanisme; heureusement les données qui ont été rassemblées au cours des études précédentes fournissent nombre de points de départ, pour poursuivre les recherches dans les directions qui ne faisaient même pas partie du domaine de l'hypothèse, il y a quelques années.

La suite de ce mémoire sera consacrée à l'analyse des travaux

---

[1] *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 46, 1924, p. 43.

[2] *Colloid Symposium Monograph.*, 1923, p. 111.

récents, mais il ne sera pas possible comme précédemment de séparer la discussion du rôle de la surface de celle de la fonction de l'activité catalytique spécifique; les travaux récents ont, en effet, tendance à porter directement sur le siège de l'activité catalytique, et l'on doit tenir compte simultanément de ces deux facteurs.

Dans une étude antérieure [1], nous avons attiré l'attention sur la relation étroite qui existe entre nos conclusions et la théorie de l'adsorption en couches monomoléculaires, avancée par Sir W.-B. Hardy, Irving Langmuir et d'autres, et développée en particulier par le travail de Langmuir sur l'adsorption des gaz par les surfaces des filaments métalliques. Nous avons fait remarquer qu'il n'y avait qu'une différence insignifiante de sens entre la théorie de Langmuir suivant laquelle « la couche de substance adsorbée superficiellement est retenue par des forces qu'on ne peut distinguer des forces chimiques », et notre conception de la formation momentanée d'un complexe intermédiaire instable par association du catalyseur et du composé réagissant [2].

Dans un rapport sur la question des poisons des catalyseurs, nous avons signalé qu'on note fréquemment que la quantité de substances toxiques nécessaire pour supprimer complètement l'activité catalytique est de beaucoup inférieure à celle requise par une combinaison en proportions stœchiométriques même avec les couches superficielles du catalyseur. Probablement « le catalyseur actif » est tout simplement d'une surface sur laquelle se trouvent un certain nombre de régions d'activité maximum (la plus grande partie de la surface étant sans doute d'une activité très inférieure). Ceci fournit une interprétation aisée d'une contradiction apparente; l'adsorption sélective du poison du catalyseur par quelques points d'activité maximum suffit à entraîner la disparition presque complète de l'effet catalytique.

H.-S. Taylor a récemment élaboré une conception nouvelle et intéressante de la structure atomique d'un catalyseur actif; il nous a annoncé que l'idée lui en a été suggérée en partie par le paragraphe ci-dessus, et il peut être intéressant d'indiquer les

---

(1) *Proc. Roy. Soc*, (A), t 98, 1920, p. 39.

(2) *Trans Faraday Soc.*, t. 17, 1922, p. 670.

faits expérimentaux qui nous ont permis de formuler notre opinion et qui n'avaient pas été publiés précédemment.

En 1920-1921, nous y avons été conduits au cours d'une étude sur l'action toxique des impuretés mucilagineuses de l'huile de baleine sur le nickel comme catalyseur d'hydrogénation. Nous avons trouvé que les résultats des expériences étaient d'accord avec les principes généraux suivants :

1. *L'activité catalytique est fonction des atomes individuels ou, en tout cas, de particules définies.* — Dans une masse de particules de nickel, chacune est ou n'est pas capable d'agir comme catalyseur. Un catalyseur semi-actif est considéré comme un mélange de deux espèces de particules, catalytiques et non catalytiques, et non pas comme un assemblage de particules dont chacune occuperait un degré défini entre l'inactivité et l'activité complète.

2. *L'empoisonnement d'un catalyseur par des impuretés provient soit du recouvrement des particules actives, soit de leur transformation chimique en particules inactives.* — Le nombre de particules actives de nickel étant proportionnel au poids du catalyseur présent, la vitesse avec laquelle l'activité du catalyseur décroît, quand la quantité d'impuretés toxiques, la quantité de catalyseur et son activité initiale varient, sont en accord satisfaisant avec l'hypothèse que les particules actives sont successivement rendues inactives . soit parce qu'elles entrent en combinaison, soit parce qu'elles sont recouvertes d'impuretés qui les empêchent d'entrer en contact avec les composés non saturés ou avec l'hydrogène.

Forcément on ne peut faire que des vérifications qualitatives de cette hypothèse, puisque avec la plupart des impuretés toxiques déjà citées l'empoisonnement des particules de nickel n'est pas instantané, mais est assez lent pour pouvoir être mesuré, si bien que la vitesse apparente d'hydrogénation devient logarithmique au lieu de rester constante; la vitesse d'empoisonnement suit alors une loi logarithmique.

Il faudrait pouvoir étudier une intoxication instantanée du même genre pour obtenir un contrôle quantitatif des hypothèses faites plus haut.

des métaux solides, a considéré l'état probable des surfaces catalytiques et il a suggéré que le catalyseur a une structure telle qu'en certains points des atomes dépassent la surface normale du métal comme le montre le schéma :

```
                 Ni
                  |
                 Ni — Ni                            Ni
                  |    |                             |
                 Ni — Ni        Ni             Ni — Ni —
                  |    |         |              |    |
— Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni —
   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
— Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni — Ni —
   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
```

Taylor [1] suppose que les points où se trouvent les atomes isolés ou semi-isolés sont les points actifs du catalyseur et qu'ils sont le siège de l'activité catalytique; la théorie de Taylor explique les faits suivants :

1° L'importance d'une surface irrégulière dans la plupart des cas;

2° La sensibilité d'un catalyseur métallique privé de support à une élévation de température qui en augmentant l'énergie vibratoire des atomes leur permettrait d'occuper des positions plus stables sur la surface plane;

3° L'influence des poisons catalytiques et éventuellement celle de quelques accélérateurs;

4° La possibilité de réagir avec d'autres molécules : ces atomes projetés étant moins complètement saturés par les atomes de nickel voisins et, par conséquent, entrant plus facilement en combinaison avec d'autres.

Néanmoins, sur un point, la théorie de Taylor n'est pas entièrement satisfaisante, en tenant compte des paragraphes 2° et 4° l'allure exothermique de beaucoup d'actions catalytiques doit avoir pour résultat une élévation de température momentanée, très grande du complexe d'adsorption catalytique et il est difficile de comprendre à première vue pourquoi ceci n'amène pas une diminution progressive d'activité du catalyseur dont les diverses

---

(1) *Trans. Faraday Soc.*, t. 17, 1922, p. 670, *cf.* TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 28, 1924, p. 939.

parties sont successivement exposées à une élévation locale très grande de la température. Or, en l'absence d'impuretés, un catalyseur peut conserver son activité initiale pendant de longues périodes indéfinies.

Le dégagement de chaleur est surtout bien marqué dans le cas de beaucoup d'hydrogénations : dans la pratique industrielle, il est souvent nécessaire une fois l'opération commencée de refroidir l'huile pendant son hydrogénation, afin de maintenir la température entre 140 et 180° C. D'autre part, le processus de déshydrogénation qui, d'après nous, explique la formation d'un isomère de structure de l'oléine ne s'effectue pas de manière sensible en dessous de 300° C.; si notre point de vue concernant sa formation est exact lors de la transformation de chaque molécule, on doit atteindre une température bien supérieure à 300° C., capable de détruire la configuration instable des atomes de nickel actifs.

Notre critique a un but constructif, nous sommes donc amenés à une hypothèse supplémentaire qui semble être confirmée jusqu'à un certain point par l'expérience et qui paraît concilier la difficulté que nous venons de rencontrer avec le reste de la théorie de Taylor.

Comme il est bien connu, le produit obtenu par l'hydrogénation d'un liquide non saturé en présence de nickel privé de support contient ce métal sous forme d'une suspension colloïdale tellement fine qu'il est presque impossible de la séparer complètement par une filtration ordinaire. Au contraire, le produit obtenu dans un système dont le catalyseur a été rendu inactif soit par surchauffe, soit par empoisonnement, se sépare très souvent sous la forme d'un mélange d'une boue semi-solide de nickel et d'un liquide parfaitement clair.

En employant du kieselguhr ou toute autre substance absorbante comme support pour le nickel, le produit liquide ne se déposera pas en général clair, mais la couche liquide n'est pas aussi noire que dans le premier cas, et ne contient guère plus de 1 à 2 pour 100 seulement des matières solides présentes : de plus, on peut facilement clarifier le liquide par filtration au travers de la boue de nickel-kieselguhr.

Taylor a fait remarquer que les atomes de nickel isolés, ayant de grandes affinités restées libres, doivent exercer une certaine

action chimique sur d'autres molécules non saturées. Nous irons plus loin et nous affirmerons que l'attraction entre les molécules organiques non saturées et l'atome de nickel non saturé doit être mutuelle et assez puissante pour séparer l'atome de nickel de l'atome ou des atomes adjacents, de telle façon qu'au moment de l'action catalytique l'atome de nickel perd tout contact avec ses voisins. A ce moment, il doit exister réellement au-dessus de la surface solide du nickel une combinaison entre le nickel, le composé non saturé et probablement aussi l'hydrogène. Cette conception du terme « complexe intermédiaire » que l'on a employé si souvent dans l'explication de la catalyse est maintenant bien mieux définie qu'il n'avait été possible antérieurement de le faire. L'atome de nickel avec toutes ses valences libres peut fixer en même temps le composé organique non saturé et l'hydrogene.

La différence entre notre point de vue et celui de Taylor est la suivante : Taylor considère que l'atome de nickel, uni au reste de la masse des atomes de nickel de la surface par une simple liaison, est capable de s'unir avec plusieurs molécules, tandis que d'après nous l'atome de nickel actif est entièrement isolé des atomes métalliques voisins pendant l'action catalytique. Les effets calorifiques accompagnant l'adsorption par un catalyseur donné, des composés susceptibles de réagir chimiquement avec celui-ci, viennent à l'appui de la thèse de Taylor d'après laquelle les atomes qui prennent part à la réaction ne se comportent pas entièrement comme des atomes solides, mais comme des atomes se trouvant dans un état intermédiaire entre l'état solide et l'état gazeux.

Nous devons ajouter ici une autre remarque générale, capable de renforcer l'hypothèse que les atomes du métal catalyseur sont momentanément détachés de la masse solide ; c'est le fait qu'un récipient métallique (en fer ou en cuivre, par exemple), utilisé pendant un certain temps pour hydrogéner des liquides, a toujours sa surface intérieure recouverte d'un dépôt très mince de nickel métallique.

De même, l'observation souvent faite de la transformation des surfaces lisses du platine, ou d'autres métaux employés comme catalyseurs, en surfaces rugueuses pendant des oxyda-

tions en milieu gazeux, est une autre preuve du transfert d'atomes d'une position à une autre.

Lorsque nous supposons que, avant la catalyse, considérée comme distincte de l'adsorption, des atomes du nickel s'écartent de la surface, c'est-à-dire lorsque nous admettons que ces atomes solides deviennent des atomes gazeux, nous avons fait un pas de plus, parfaitement d'accord avec les faits sur lesquels nous avons attiré l'attention.

Quand la réaction catalytique est terminée, le nickel est de nouveau momentanément libre et l'un des différents cas suivants peut se présenter :

1° Il peut s'unir de nouveau temporairement à des molécules non saturées;

2° Il peut rester suspendu dans le liquide sous forme d'un sel de nickel;

3° Il peut se fixer de nouveau sur la surface solide.

Dans ce dernier cas, avec du nickel privé de support, il est logique de supposer que le transfert se fera plus facilement vers les parties les plus exposées de la surface et que l'on reformera un catalyseur semblable au catalyseur initial. Quand le kieselguhr est employé pour supporter le catalyseur, le haut pouvoir adsorbant de sa surface très étendue créerait de nouveaux points favorables à une fixation et cela expliquerait deux choses · la meilleure conservation de l'activité d'un catalyseur fixé sur un support inerte et la séparation plus complète de la suspension de nickel prétendue atomique ou presque en présence du support

Quand nous passons en revue les données que nous possédons, concernant le rôle relatif de l'hydrogène et des composés organiques non saturés, dans le processus de l'hydrogénation catalytique, nous remarquons que la plupart de nos connaissances se rapportent aux relations existant entre le composé organique et le catalyseur et que nous sommes très peu renseignés au sujet de la façon dont les molécules d'hydrogène entrent en jeu, c'est-à-dire de la façon dont elles sont « activées ».

Nous signalerons seulement ici le fait suivant : bien que la quantité d'hydrogène adsorbée, par exemple par le nickel, soit du même ordre de grandeur que dans le cas de l'éthylène (*cf.* p. 500), le

cuivre adsorbe beaucoup plus l'éthylène que l'hydrogène [1].

De son côté, Pease a démontré que pour supprimer l'action catalytique du cuivre dans l'hydrogénation de l'éthylène, il suffit de faire intervenir un nombre de molécules de CO égal à 5 pour 100 du nombre des molécules d'hydrogène que le cuivre est capable d'adsorber.

Cela semble indiquer que l'action de l'hydrogène est moins puissante que celle du composé organique, si bien que ce dernier peut modifier fortement la quantité d'hydrogène adsorbée par le catalyseur.

Ces faits renforcent les conclusions que nous avons tirées des recherches au sujet de la relation entre la pression de l'hydrogène et la vitesse de l'hydrogénation de différents composés à l'état liquide [2]. Nous avions, en effet, observé que dans le cas de composés éthyléniques du type le plus simple, la quantité d'hydrogène fixée était directement proportionnelle à la pression, tandis que dans le cas de corps renfermant des groupements actifs tels que l'hydroxyle ou le carboxyle, la vitesse de l'hydrogénation n'était pas proportionnelle à la pression.

Nous supposions alors que nos mesures prouvaient que l'affinité du nickel pour l'hydrogène dépendait dans une forte mesure de l'affinité du composé non saturé pour le nickel. Le phénomène général de l'adsorption des groupements hydroxyle ou carboxyle par le catalyseur, quoique ne déterminant pas nécessairement de combinaison chimique, est incontestablement plus marqué que celui de l'adsorption de composés éthyléniques simples : ainsi, les alcools et les acides organiques sont hydrogénés moins rapidement que les hydrocarbures, les éthers ou les esters correspondants ne le sont dans les mêmes conditions

Au cours de ces mêmes recherches, nous avons aussi observé que l'action de l'oxyde de carbone est fortement renforcée aux hautes-pressions, à tel point que l'on a pu mettre en évidence avec de l'hydrogène à 0,4 pour 100 CO une diminution de la vitesse d'hydrogénation quand on dépasse une certaine pression. Cela est

---

[1] Pease, *J Amer Chem Soc*, t. 45, 1923, p. 1204. — Taylor, *J Phys. Chem*, t 28, 1924, p. 939.

[2] Armstrong and Hilditch, *Proc. Roy. Soc*, t. 100, 1921, (A), p. 240.

mis en évidence par les données du tableau suivant, relatives à l'hydrogénation du cinnamate d'éthyle à 140° C. en présence de nickel-kieselguhr :

Pression absolue en atmosphères	Hydrogene pur.	Hydrogene à 0,4 pour 100 CO.
Vitesses moyennes d'adsorption par minute.		
1	0,496	0,1099
2	1,031	0,1493
3	1,488	0,1493
4	1,990	0,1370
Vitesses relatives d'adsorption		
1	1,00	0,22
2	2,08	0,30
3	3,00	0,30
4	3,95	0,27

Il semble donc que l'intervention de l'hydrogène soit postérieure ou secondaire vis-à-vis de celle du composé organique, mais il y a encore place pour de nombreuses recherches au sujet du mécanisme exact par lequel l'hydrogène est amené à réagir. Toutes les données publiées jusque maintenant semblent montrer que les gaz réagissent à l'état moléculaire mais il serait prématuré de dire qu'il en soit toujours ainsi. Il serait désirable d'étudier plus complètement cet aspect de la question.

Poisons et accélérateurs. — L'action des poisons de catalyseurs et aussi celle des catalyseurs partiellement empoisonnés (par exemple, ceux de Rosemund et Zetsche [1], de Vavon et de Huson [2], etc.) deviennent aisées à comprendre au moyen des données que nous avons rassemblées, concernant l'adsorption sélective. A la lumière de la théorie de Taylor, nous nous rendons encore mieux compte de la structure atomique probable de la surface catalytique.

Le mécanisme par lequel d'autres corps stimulent, au lieu de la supprimer, l'activité du catalyseur n'est pas aussi clair, mais

(1) *Ber.*, t. 51, 1918, p 579-585.

(2) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 277.

la question des accélérateurs catalytiques attire actuellement l'attention de nombreux chercheurs.

Hydrogénation sélective. — Le champ de recherches sur la catalyse en milieu hétérogène qui paraît devoir être le plus fécond comprend l'explication complète et la définition précise de l'hydrogénation sélective.

Les données déjà réunies (*cf.*, p. 500) montrent l'extraordinaire spécificité de l'hydrogénation catalytique et aussi l'étendue extrême du sujet. Nous allons maintenant considérer quelques autres cas.

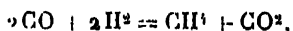
Un exemple bien connu de spécificité est représenté par l'inertie du cuivre opposée à l'activité du nickel dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique ainsi que la question du chemin suivi dans le passage au méthane. Dans le cas de l'oxyde de carbone, les réactions sont :

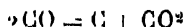
$$CO + 3H^2 = CH^4 + H^2O$$

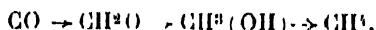
ou bien

$$CO + H^2O = CO^2 + H^2$$

ou la combinaison de ces deux réactions, c'est-à-dire

$$2CO + 2H^2 = CH^4 + CO^2,$$

en même temps que dans certaines conditions

$$2CO = C + CO^2$$

Après beaucoup de travaux exécutés par de nombreux auteurs, il semble que l'on n'ait jamais réalisé la série possible des étapes :

$$CO \rightarrow CH^2O \rightarrow CH^3(OH) \rightarrow CH^4.$$

De même, d'après ce que nous savons, lors de l'hydrogénation de l'anhydride carbonique, il ne se forme aucun des produits précédents, ni de l'oxyde de carbone; on n'obtient jamais que du méthane et de l'eau.

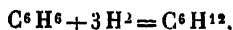
Taylor [1], cependant, signale que le méthane préparé par hydro-

---

[1] *J. Phys. Chem.*, t. 28, 1924, p 918

génation de l'anhydride carbonique renferme une petite proportion de CO. Il serait intéressant de fixer ce point par de nouvelles recherches car, sauf cette dernière observation, tout montre qu'une fois commencée, l'hydrogénation d'une des combinaisons oxygénées du carbone conduit directement aux produits finaux de l'hydrogénation : méthane et l'eau. Ce cas est tellement différent en principe de tant d'autres hydrogénations qu'il réclame encore beaucoup de travail.

De même, quand on hydrogène du benzène ou du phénol, l'opération conduit directement aux dérivés hexahydroaromatiques. Dans le cas du benzène, on ne constate la formation ni de di-, ni de tétrahydrobenzène. Dans le cas du phénol, il y a production d'une petite quantité de tétrahydrophénol, mais nous avons des preuves que l'hexahydrophénol est donné en premier lieu, c'est par déshydrogénation ultérieure de celui-ci que le tétrahydrophénol se produit (1). Dougherty et Taylor (2) ont montré que dans la phase vapeur, la réaction avec le benzène n'a pas lieu du tout selon l'équation stœchiométrique

$$C^6H^6 + 3H^2 = C^6H^{12},$$

mais d'une manière indiquant que la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur et à une vitesse déterminée par la répartition des différents corps réagissant entre la phase gazeuse et la surface du nickel : cette répartition dépendant essentiellement de la nature du catalyseur choisi.

On peut conclure de tous ces résultats que l'affinité s'exerce entre le nickel et l'ensemble aromatique et non pas avec quelque point particulier du noyau hexagonal. L'hydrogénation d'une liaison acétylénique constitue un cas assez analogue et fort intéressant. Quoique l'on annonce de temps en temps la possibilité d'arrêter l'hydrogénation de l'acétylène au stade éthylène par l'emploi de catalyseurs modifiés, il est fort douteux que cela ait jamais été réalisé en pratique. La synthèse industrielle de l'alcool, par exemple, se fait aux dépens de l'acétylène en passant par l'acétaldéhyde que l'on hydrogène ensuite et non pas en passant par l'éthylène avec hydratation subséquente de celui-ci.

---

(1) Armstrong et Hilditch, *Proc Roy. Soc.*, t 103, 1922, (A), p. 586.
(2) *J. Phys. Chem*, t. 27, 1923, p. 546.

Rideal [1] a étudié l'hydrogénation de solutions aqueuses de cinnamate et de phénylpropiolate sodiques en présence de sols de palladium; il a trouvé que la vitesse d'hydrogénation du phénylpropiolate est, à très peu de chose près, la même que celle de l'hydrogénation du cinnamate, le premier absorbe deux molécules d'hydrogène pendant un temps égal à celui où le second en absorbe une, ce qu'il exprime en disant que le sel adsorbé se maintient à la surface du catalyseur jusqu'à hydrogénation complète.

Les exemples précédents d'hydrogénation drastique, et en quelque sorte non sélective, peuvent être opposés aux cas d'hydrogénation nettement spécifique signalés page 497 [1] et à d'autres cas de ce dernier type qui ont été étudiés plus récemment. Nous allons maintenant passer en revue quelques-uns d'entre eux.

Richardson, Knuth et Milligan [2] ont étendu leurs études concernant l'hydrogénation sélective des polyglycérides non saturés (p. 497) au cas de l'hydrogénation des glycérides non saturés de l'huile de baleine et du *menhaden oil;* ils ont prouvé que les glycérides non saturés des acides arachidiques et béhéniques sont hydrogénés jusqu'au stade diéthylénique sans qu'il y ait hydrogénation des radicaux acides qui les accompagnent. Les glycérides diéthyléniques et monéthyléniques de ce type sont attaqués simultanément avec formation de glycérides saturés.

Ainsi, dans le cas des glycérides du groupe des acides stéariques, l'hydrogénation conduit au stade oléine avant qu'une quantité appréciable de ce dernier corps soit convertie en stéarine; au contraire, dans le cas des dérivés des acides arachidiques et béhéniques, le point d'arrêt est le dérivé diéthylénique, ou des composés correspondant à la linoléine.

Cela pourrait être un nouvel exemple de la spécificité de l'hydrogénation; cela pourrait aussi signifier que le système diéthylénique considéré contient deux doubles soudures adjacentes. Dans ce dernier cas, d'après Paal [3], l'hydrogénation sélective ne se produirait pas; enfin, il pourrait se faire encore que ces acides contiennent une liaison acétylénique à côté de plusieurs liaisons éthyléniques.

---

(1) *Trans. Far. Soc*, t. 19, 1923, p. 1.
(2) *J. Ind. Eng. Chem*, t. 17, 1925, p 80.
(3) *Loc cit*

L'hydrogénation sélective est une opération délicate et peut être modifiée par des changements de constitution relativement minimes : ainsi, C.-W. Moore, l'un des auteurs de ce travail ([1]), a trouvé que les glycérides et les éthers éthyliques des acides de l'huile de graine de coton, en présence de nickel ou de cuivre, sont hydrogénés relativement à l'état de dérivés de l'acide oléique; les acides libres, au contraire, ne sont pas hydrogénés sélectivement : il semble évident que l'affinité des groupements carboxyles libres pour le nickel détruit le mécanisme délicat qui détermine le cours de l'action sélective. Nous avons commencé des recherches pour déterminer la constitution d'acides gras non saturés, recherches qui, nous l'espérons, nous permettront de décider avec quelque certitude si l'une, et laquelle, des deux liaisons éthyléniques des dérivés linoléiques est attaquée de préférence à l'autre. Un moyen probablement très utile pour les facteurs qui contrôlent une hydrogénation sélective a été indiquée dans un travail important publié récemment par Lebedew, Golbianski et Yakorebchik ([2]); ces auteurs ont étudié les vitesses d'hydrogénation de toute une série de composés monoéthyléniques, relativement simples en solution alcoolique en présence de platine Leurs résultats montrent clairement que :

1° La vitesse d'hydrogénation dépend du degré de substitution du dérivé éthylénique, les dérivés monosubstitués étant hydrogénés le plus rapidement et les dérivés tétrasubstitués le moins rapidement;

2° Dans les mélanges binaires de dérivés monoéthyléniques, l'hydrogénation est surtout sélective si les dérivés ne sont pas substitués au même degré, le dérivé le moins substitué étant hydrogéné de préférence à l'autre.

Les auteurs présentent à l'appui de leurs conclusions environ 40 exemples de différents types de mélanges, affirmant que l'étude de la vitesse d'hydrogénation d'un dérivé monoéthylénique, soit seul, soit mélangé à des dérivés éthyléniques types, pourra servir à déterminer le genre de substitution du dérivé non saturé étudié. Il est à noter qu'en examinant à la lumière des

---

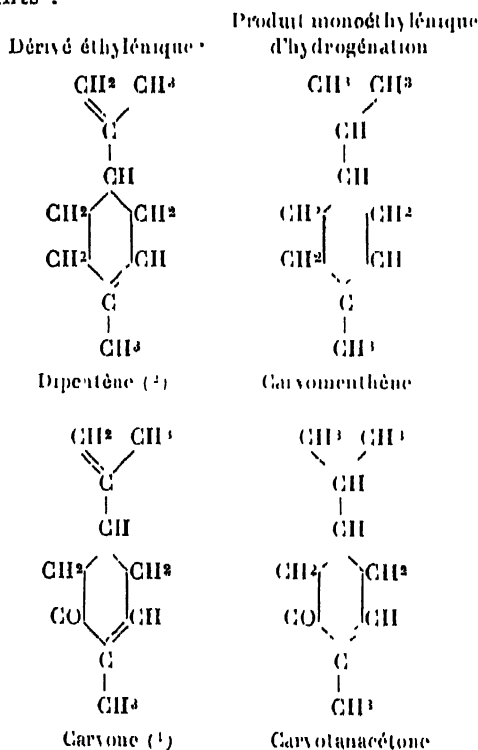
([1]) *J. Chem. Soc.*, t. 42, 1923, p. 15.

([2]) *J. Chem. Soc.* 192 ,

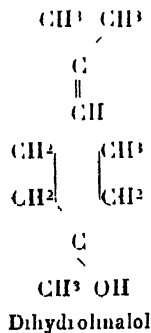
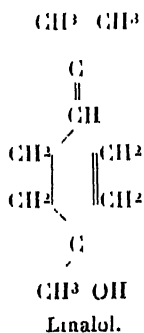
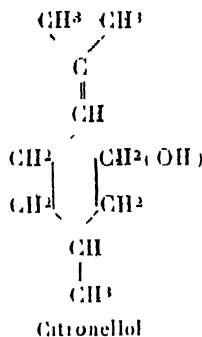
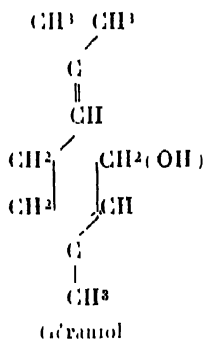
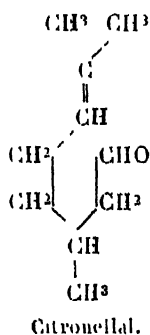
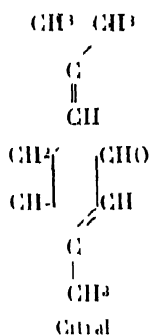
généralisations de Lebedew, nos premiers résultats sur l'hydrogénation sélective des dérivés terpéniques, certaines contradictions apparentes disparaissent. De plus, des précisions ont été apportées au sujet d'un point en discussion concernant la constitution du citral et de ses dérivés.

Nous avons discuté récemment (1) quelques-uns de nos résultats sur l'hydrogénation sélective du citral, du carvone et d'autres dérivés dioléfiniques; dans chaque cas cité, l'addition d'hydrogène saturait d'abord une liaison éthylénique de telle sorte que le produit de l'hydrogénation partielle était un composé défini, quasi pur.

Les corps et les dérivés dihydrogénés correspondants formés par hydrogénation à l'état liquide en présence de nickel à 150° C. sont les suivants :

Dérivé éthylénique.	Produit monoéthylénique d'hydrogénation
CH^2 CH^3 / C / CH / CH^2 CH^2 / CH^2 CH / C / CH^3	CH^3 CH^3 / CH / CH / CH^2 CH^2 / CH^2 CH / C / CH^3
Dipentène (2)	Carvomenthène
CH^2 CH^3 / C / CH / CH^2 CH^2 / CO CH / C / CH^3	CH^3 CH^3 / CH / CH / CH^2 CH^2 / CO CH / C / CH^3
Carvone (3)	Carvotanacétone

(1) *Chim. et Ind.*, vol. XII, n° 2, 1924.

(2) *Cf* aussi VAVON, *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1675.

(3) VAVON, *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 68.

Le résumé suivant donne une idée des vitesses relatives d'hydrogénation des deux doubles liaisons dans ces différents composés :

1° Le dipentène est transformé en carvomenthène beaucoup plus vite que ce dernier en menthane;

2° Les vitesses d'absorption de l'hydrogène dans les étapes carvone → carvotanacétone et carvotanacétone → tétrahydrocarvone sont presque identiques, mais ces opérations sont successives et non simultanées;

3° La première étape de l'hydrogénation du citral est beaucoup plus rapidement franchie que les autres;

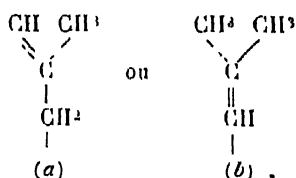
4° La première étape de l'hydrogénation du géraniol est plus rapide que la seconde;

5° La première étape de l'hydrogénation du linalol s'effectue environ six fois plus vite que la seconde.

Quoique le travail concernant la constitution du dihydrolinalol ne soit pas entièrement terminé, l'analogie avec les dérivés déjà connus du citral et du géraniol nous autorise peut-être à lui attribuer la formule donnée à la page précédente.

Jusqu'à présent, il semblait que l'hydrogénation sélective se produisait d'une manière quelque peu désordonnée et contradictoire, particulièrement dans le cas de la carvone et du citral; la double liaison avoisinant le groupement carboxyle étant attaquée dans un cas et respectée dans l'autre.

Cependant, si nous examinons les cas du dipentène, de la carvone et du linalol, nous verrons de suite que tous ces corps renferment un groupement éthylénique monosubstitué $CH^2 = CR —$, et nous savons par les travaux de Lebedew que ce type de structure est toujours hydrogène de préférence à des groupements à soudures éthyléniques plus complètement substitués.

Il y a encore quelque incertitude au sujet de la structure exacte des groupements propényl ou isopropényl du citral et du géraniol. Selon les auteurs, on les formule .

En supposant que la généralisation de Lebedew soit valable

dans le cas du citral et du géraniol, comme nous avons montré qu'elle l'est dans le cas du dipentène et du carvone, il est évident que si le citral et le géraniol possédaient un radical *a*, celui-ci sera hydrogéné de préférence.

Or, nous avons identifié les produits monoéthyléniques d'hydrogénation comme étant respectivement du citronellal et du citronellol, dans lesquels il est connu que la non-saturation des groupements isopropényl et propényl persiste, nous en concluons que la structure réelle est celle de l'isopropényl (*b*). Dans ce cas, il n'y a pas de liaison éthylénique monosubstituée dans le citral ou le géraniol, mais les deux doubles soudures étant trisubstituées, et l'une d'entre elles est étroitement unie à un groupement contenant de l'oxygène, c'est ce dernier qui est hydrogéné d'abord.

Cet exemple montre l'évolution que la chimie de l'hydrogénation catalytique a subi depuis quelques années : au lieu d'être surtout une science mystérieuse, elle est capable maintenant de nous apporter des renseignements au sujet de la constitution moléculaire de composés organiques compliqués en se basant sur la connaissance des particularités bien marquées présentées par divers types de composés non saturés dans leurs actions à la surface de catalyseurs métalliques.

La relation entre le travail déjà cité de Lebedew et de ses collègues, de celui de Taylor, et de nous-mêmes, au sujet de l'association entre le nickel et les composés non saturés, reste un point pour de nouvelles recherches et de nouvelles discussions, mais il semble logique d'en déduire que la facilité avec laquelle s'associent la liaison éthylénique et l'atome de nickel est d'autant plus grande que cette liaison est moins substituée. En d'autres termes, la présence de l'hydrogène bien plus que celle du carbone, attaché aux atomes de carbone non saturés, facilite l'union de ces derniers avec le nickel, ou plutôt puisque nous avons fait remarquer ([1]) que l'action catalytique est conditionnéeà un certain degré d'instabilité convenable des complexes intermédiaires, la présence d'hydrogène, bien plus que celle de carbone, attaché à des atomes de carbones non saturés, favorise

([1]) Armstrong et Hilditch, *Frourth Colloid Chemistry Report B Assn* 1922, p 338 — Taylor, *Loc cit*

la formation de complexes intermédiaires avec le nickel qui sont particulièrement aptes à réagir avec l'hydrogène.

Nous pensons que des recherches approfondies, tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique, sur les nombreuses questions intéressantes se rapportant à l'hydrogénation sélective, conduiront à des résultats très fructueux concernant la théorie générale de la catalyse.

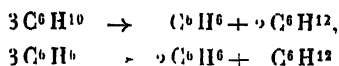
— — — —

DISCUSSION DU RAPPORT DE MM. E. F. ARMSTRONG ET T. P. HILDITCH.

M. A. Bœseken. — M. Armstrong a mentionné la formation de l'acide élaïdique et de l'acide isooléique pendant l'hydrogénation de l'acide oléique avec du nickel.

Une telle transformation catalytique, par l'action du nickel à 180° C. et du palladium à la température ambiante, a été trouvée par moi-même et confirmée par M. Zelensky.

Le cyclohexène et le cyclohexadiène se transforment alors en un mélange équimoléculaire de cyclohexane et de benzène :

$$3C^6H^{10} \rightarrow C^6H^6 + 2C^6H^{12},$$
$$3C^6H^8 \rightarrow 2C^6H^6 + C^6H^{12}$$

L'hydrogène d'une partie des molécules de la combinaison non saturée est transporté sur une autre partie pour donner des molécules saturées Dans ce cas, nous avons certainement affaire à la transformation d'un système labile ou un système stable, la chaleur de combustion du cyclohexène et du cyclohexadiène étant plus élevée que celle du mélange équimoléculaire de cyclohexane et de benzène.

Je voudrais demander à M. Armstrong s'il se peut que la chaleur de combustion de l'acide oléique soit plus grande que celle des isomères nommés ?

M E.-F Armstrong — Je ne crois pas que les chaleurs de formation de l'acide oléique et de l'acide élaïdique aient été déterminées.

M. W.-L. Bragg. — Permettez-moi de vous donner quelques indications sur la structure des surfaces cristallines.

Si l'on examine la manière dont doit être constituée la surface d'un cristal de chlorure de sodium en se servant des données sur la constitution intime du cristal, on peut se figurer que celui-ci est formé d'une série de petites sphères régulièrement espacées.

A la surface du cristal, celles-ci doivent être fortement polarisées par l'action des charges électriques sous-jacentes et latérales, si bien que le champ d'attraction électrostatique sera essentiellement tourné vers l'intérieur du cristal et non pas vers l'extérieur. Cette manière de voir est confirmée par les observations faites sur la croissance des surfaces cristallines. La croissance du cristal ne se fait pas par dépôt simultané de toute une couche cristalline à la surface de la couche précédente, mais par formation de petits îlots qui émergent en des points favorisés de la surface cristalline et d'où partent par rayonnement les nouvelles surfaces du cristal.

M. E.-F. Armstrong rappelle quel degré extrême d'activité possède comme catalyseur le nickel préparé en présence de très petites quantités d'oxyde d'aluminium qui est non réductible; il est probable que les particules du nickel sont maintenues séparées par l'oxyde et ne peuvent de la sorte s'agglomérer.

M. Job demande à M. Armstrong si la présence de traces d'oxygène dans l'hydrogénation catalytique est bien démontrée comme nécessaire et si ce fait peut être aisément interprété.

M. Barger. — Je voudrais demander à M. Armstrong des renseignements au sujet de la nécessité de la présence d'oxygène.

Est-ce qu'il s'agit d'élimination absolue de l'oxygène dans le sens physico-chimique, ou bien s'agit-il seulement d'une élimination grossière ou préparatoire comme dans les expériences de Willstatter ?

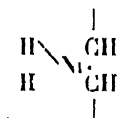
M. Kurt Hess trouve même que la réduction de certains pyrrols par l'hydrogène en présence du palladium a seulement lieu quand l'oxygène a été chassé (*Berichte*, 46, 1913, p. 3113) d'un appareil spécialement construit par plusieurs lavages avec de l'hydrogène. M. Barger a répété les expériences avec le même résultat.

M. E.-F. Armstrong. — Je ne crois pas que l'oxygène joue un rôle dans la réduction en présence du nickel.

M. Erdmann avait primitivement proposé la théorie du suboxyde de nickel, mais beaucoup de recherches entreprises par des chimistes techniciens n'ont fourni aucune confirmation de cette théorie, et le travail de M. Willstätter ne m'a jamais convaincu.

Si l'oxygène est actif, ce ne peut être qu'en provoquant quelques réactions secondaires.

Je ne suis pas encore parvenu à déterminer si le composé d'addition imaginé retient la molécule organique à l'atome de nickel par une union localisée à la double soudure, ou au groupement carboxyl, mais la plupart des arguments sont en faveur de la première hypothèse. Les deux hydrogènes sont également attachés à cet atome de nickel, si bien que la structure du composé actif pourrait être la suivante :

```
        |
H\    CH
   \Ni:
H     CH
        |
```

M. H.-E. ARMSTRONG revient sur une question soulevée hier Quand O^2 est attiré par la surface du catalyseur, y est-il attaché sous la forme d'une molécule O^1 ou sous forme de deux atomes

O —— O

Taylor a montré que la chaleur de condensation du gaz sur la surface métallique est plus forte que sa chaleur de liquéfaction, ce qui confirme l'hypothèse d'une réaction

De plus, à haute température, après la catalyse, on trouve que la surface métallique du platine et de l'argent par exemple, est devenue très rugueuse, ce qui conduit à la même conclusion.

En second lieu, M Armstrong rappelle l'influence d'une propriété extrême de la surface sur l'activité du catalyseur. Faraday nettoyait son platine en le plaçant successivement aux deux pôles dans l'électrolyse de l'acide sulfurique. Dans ces conditions, l'activité catalytique était extraordinairement intense

Les composé organiques sont en contact avec la surface du catalyseur. Ceci résulte à l'évidence des expériences de M. Rideal sur les cinnamates et propiolates et de celles de Hopkins sur la xanthine et l'hypoxanthine.

La vraie difficulté est la suivante :

L'action à la surface du catalyseur se fait-elle avec formation de véritable hydrure ou simplement par suite d'un phénomène d'adsorption ?

M. Swarts. — Je doute également de la nécessité de la présence de l'oxygène dans les hydrogénations catalytiques avec le platine tout au moins.

Le meilleur moyen d'éliminer les traces d'oxygène presentes dans l'hydrogène consiste à faire passer le gaz sur du platine actif et, cependant, ce traitement est sans influence sur la vitesse de l'hydrogénation du corps organique en présence du platine.

M. A. Bœseken. — Je désire ajouter un mot : j'ai constaté la nécessité de la présence de traces d'oxygène dans l'hydrogénation de l'acide cinnamique en présence de palladium et de platine Avec le nickel, je ne l'ai pas trouvé, mais je me demande s'il ne serait pas extrêmement difficile d'enlever les dernières traces d'oxygène à un métal qui est beaucoup plus facilement oxydable que les métaux nobles.

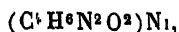
M. Moureu. — J'apporterai dans ce débat un modeste témoignage en indiquant ici qu'un de mes élèves, M. Mignonac, professeur à l'école de chimie de Mulhouse, à la suite d'expériences exécutées avec un soin extrême, a reconnu que la présence de traces d'oxygène était réellement nécessaire dans le cas du nickel, pour que l'hydrogénation fût possible.

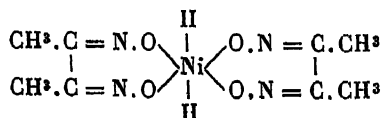
M. Lowry. — L'idée que la partie active des catalyseurs d'hydrogénation consiste en atomes de nickel séparés reçoit quelque confirmation de l'étude des composés de coordination du nickel.

La composition du nickel glyoxime n'est pas

$$(C^4H^6N^2O^2)Ni,$$

mais

$$(C^4H^6N^2O^2)Ni\ C^4H^6N^2O^2H^2.$$

Dans un article de *Chemistry and Industry*, 42, 1923, p. 464, cette molécule a été représentée par la formule de structure suivante :

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ CH^3.C = N.O & \searrow & | & \swarrow & O.N = C.CH^3 \\ | & & Ni & & | \\ CH^3.C = N.O & \nearrow & | & \nwarrow & O.N = C.CH^3 \\ & & H & & \end{array}$$

Ce composé est presque unique parmi les composés de coordination parce que le métal y est directement coordonné à l'hydrogène ainsi qu'à l'oxygène. On a suggéré que l'activité catalytique du nickel pourrait être due à la formation de complexes semblables avec l'hydrogène.

CONSIDÉRATIONS

SUR

L'AUTOXYDATION

ET LES

PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES

QUI S'Y RATTACHENT

PAR MM. CHARLES MOUREU ET CHARLES DUFRAISSE

INTRODUCTION.

De tous les éléments constitutifs de l'écorce terrestre, l'oxygène est le plus abondant : il y entre pour près de la moitié de la masse. L'oxygène joue un rôle essentiel dans la respiration, et, en outre, il baigne toutes les matières sur lesquelles nous observons et expérimentons. Rien de plus naturel, dès lors, que de trouver l'étude de ce corps, avec Lavoisier, à la naissance même de la Chimie.

Il n'y a d'ailleurs pas, dans toute la Nature, de phénomène plus général et plus important que l'oxydation. Que ce soit dans le règne minéral ou dans le monde vivant, l'oxygène, doué d'affinités puissantes, tend partout à attaquer les corps à son contact. Aussi le mécanisme de son action a-t-il fait l'objet d'une multitude de travaux.

Parmi les faits qui fixèrent l'attention des chercheurs, l'observation suivante, due à Schœnbein et reprise par Berthelot [1], est particulièrement simple et nette. L'essence de térébenthine

---

[1] Et étudiée aussi par un grand nombre d'autres auteurs.

acquiert, au contact de l'air, la propriété d'oxyder certaines substances que l'air seul n'oxyderait pas. Ainsi la liqueur bleue d'indigo, qui résiste à l'oxygène libre, se décolore quand on l'agite avec de l'essence de térébenthine qui a été exposée à l'air ([1]). Celle-ci, en outre, déplace l'iode de l'iodure de potassium, transforme l'acide arsénieux en acide arsénique, oxyde des métaux comme le plomb et le mercure, des matières organiques comme le sucre. Elle peut donc prendre l'oxygène, le retenir et le céder ensuite sous une forme plus active.

Nombre de cas analogues sont connus, où une oxydation directe d'une matière A peut entraîner celle d'une autre B non directement oxydable. C'est l'ensemble de ce phénomène que l'on a désigné du nom d'*autoxydation*, bien qu'il faille se garder de confondre les conditions de l'oxydation de A et celles de B.

Avouons que l'expression n'est pas heureuse. L'étymologie fait supposer que la substance s'oxyde à ses propres dépens. Or, cela ne peut évidemment avoir lieu que s'il y a réduction corrélative : ainsi l'on voit l'aldéhyde orthonitrobenzoïque s'isomériser en acide par oxydation intramoléculaire (Ciamician et Silber), le groupement NO^2 cédant 1 atome d'oxygène au groupement CHO :

$$C^6H^4 \begin{cases} CHO & (1) \\ NO^2 & (2) \end{cases} \rightarrow C^6H^4 \begin{cases} CO^2H & (1) \\ NO & (2) \end{cases};$$

mais, dès lors, l'on pourrait tout aussi bien dire de la réaction qu'elle est une autoréduction.

En fait, il ne saurait guère y avoir d'autoxydation au sens véritable du mot. Sans nous soucier de la signification littérale, et tout en conservant le terme, quoique impropre ([2]), pour désigner la catégorie des oxydations par l'oxygène libre à laquelle il fut d'abord appliqué, nous nous efforcerons de trouver une définition précise de l'autoxydation, d'en fixer sans ambiguïté les limites et de découvrir le critère qui permettra de reconnaître à coup sûr le phénomène.

([1]) On sait que les oxydants énergiques (acide azotique, permanganates, etc.) décolorent également les solutions d'indigo.

([2]) Les appellations impropres ne sont d'ailleurs pas rares dans la science : le cas de l'oxygène lui-même en est un exemple.

La catalyse peut jouer un grand rôle dans la plupart des autoxydations.

D'autre part, ces réactions sont, en outre, souvent accompagnées de phénomènes concomitants (condensations, etc.), qu'il importe aussi d'étudier.

Nous diviserons donc notre sujet en trois Chapitres :

1° Le phénomène de l'autoxydation. Ses conditions générales;
2° La catalyse dans l'autoxydation;
3° Phénomènes accessoires de l'autoxydation.

CHAPITRE I.

LE PHÉNOMÈNE DE L'AUTOXYDATION. SES CONDITIONS GÉNÉRALES.

DÉFINITION DE L'AUTOXYDATION.

Dans les oxydations par l'oxygène libre on rencontre souvent des peroxydes, corps où l'oxygène se trouve dans un état *actif*, se manifestant par des réactions caractéristiques (libération d'iode des iodures, décoloration de l'indigo, etc.). C'est la formation de ces peroxydes, aux propriétés si accusées, qui a attiré surtout l'attention sur l'autoxydation, dont elle paraît être, en dernière analyse, une particularité caractéristique. Aussi croyons-nous pouvoir définir l'*autoxydation comme étant la partie du phénomène de l'oxydation par l'oxygène libre où interviennent des peroxydes*, c'est-à-dire celle où l'on peut déceler la présence d'oxygène dit *actif*. Contentons-nous pour l'instant de cette simple définition, elle se précisera au cours des pages qui suivent

Notre exposé aura un caractère général et théorique, et nous n'entrerons pas dans le détail des phénomènes, si ce n'est pour illustrer, par des exemples, une observation ou un raisonnement. Nous ne parlerons donc pas des théories particulières, d'ailleurs fort intéressantes, qu'ont imaginé divers savants pour expliquer certains phénomènes d'autoxydation ([1]).

([1]) C'est ainsi, notamment, que nous n'examinerons pas les ingénieux développements d'André Job où il interprète ses belles expériences sur le rôle des sels de cérium dans l'autoxydation, non plus que l'originale théorie de l'autoxydation par déshydrogénation de Wieland. D'ailleurs, nos raisonnements porteront sur des lettres, A et B, A désignant le corps qui s'autoxyde

I. Le peroxyde primaire $A(O^2)$.

Nous admettons, avec la plupart des auteurs, que le premier stade de l'autoxydation consiste dans l'union de 1 molécule entière d'oxygène O^2 avec 1 molécule de corps autoxydable, un premier peroxyde se formant ainsi, que nous appellerons *peroxyde primaire* (¹). Désignons par A le corps autoxydable; nous représenterons ce peroxyde primaire par le symbole $A(O^2)$, les parenthèses autour de O indiquant conventionnellement qu'il s'agit d'oxygène *actif* (²).

Si nous sommes d'accord avec nos devanciers quant à son existence, l'idée que nous nous en faisons nous paraît différer sensiblement de la leur. Pour nous, le peroxyde primaire est le tout premier terme des formes successives que doit prendre la combinaison du corps autoxydable avec 1 molécule d'oxygène. Et nous montrerons que sa formation, contrairement à l'impression erronée que l'on peut avoir si l'on se laisse frapper surtout par la grande perte d'énergie avec laquelle s'effectuent généralement les oxydations, non seulement ne présente pas nécessairement une chute de potentiel à partir de $A + O^2$, mais que même elle peut correspondre à une élévation de ce potentiel.

A. — Conditions énergétiques de la formation du peroxyde primaire

Cette étude est basée sur la considération des *molécules*

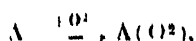
---

et B un corps oxydable, mais non nécessairement autoxydable, sans que nous ayons à nous préoccuper de la constitution ou même de la nature de ces deux types de substances.

(¹) Bach, d'une part, et Engler et Wild, de l'autre, avancèrent les premiers le fait très important que, dans l'autoxydation, la molécule d'oxygène O^2 entrait d'abord, d'un bloc, en combinaison avec le corps autoxydable.

(²) L'expression d'*oxygène actif* donne lieu à une ambiguïté. Les auteurs, en effet, parlent d'activation de l'oxygène dans deux sens différents, et nous donnerons plus loin (p. 543) quelques précisions à ce sujet. Mais, d'ores et déjà, nous soulignerons que la propriété particulière que l'on entend viser, dans le cas des peroxydes, par l'expression d'oxygène actif, lequel est de l'oxygène combiné, ne doit pas être confondue avec la propriété que vise l'expression de *molécules actives* appliquée à l'oxygène moléculaire dont il va être question.

actives, dont la notion a déjà rendu tant de services en Chimie.

Le premier stade de l'autoxydation de A, que résume le schéma suivant :

$$A \xrightarrow{+O^2} A(O^2),$$

comprend, en réalité, trois actions distinctes, toutes trois essentielles : activation de A, activation de O^2, union des deux molécules actives, soit, schématiquement :

$$A \longrightarrow \text{forme active de } A,$$
$$O^2 \longrightarrow \text{forme active de } O^2,$$
$$\text{forme active de } A \xrightarrow{+\text{ forme active de } O^2} A(O^2).$$

Avant toute chose, il ne sera pas superflu, par des rapprochements appropriés, de chercher à se faire une idée concrète de ce que peut être le phénomène de l'activation. Cet aperçu comprendra deux parties : *a*. nous chercherons d'abord, par des exemples suggestifs, à bien nous pénétrer de l'hétérogénéité moléculaire, à savoir, du fait qu'un lot de molécules de même espèce chimique n'est pas homogène, d'une part, et, de l'autre, que certaines molécules peuvent acquérir momentanément, *aux dépens de la masse*, des qualités propres qui les différencient de l'ensemble; *b*. nous examinerons ensuite les renseignements que l'on peut avoir sur l'activation, qui est précisément l'une des qualités qui peuvent être ainsi acquises.

a. — *Hétérogénéité moléculaire de l'espèce chimique*

Les vitesses de translation. — La théorie cinétique nous enseigne que les molécules ne sont pas toutes, quand il s'agit d'un fluide, animées du même mouvement. Si, à une température fixe quelconque, la vitesse moyenne des molécules d'un corps liquide ou gazeux est une constante, les vitesses des molécules prises individuellement, à un moment déterminé, sont essentiellement variables, le mouvement des unes étant plus lent et celui des autres plus rapide que le mouvement moyen [1]; et il est clair que la proportion des molé-

---

[1] D'aucuns diraient ici que les molécules sont plus ou moins chaudes ou plus ou moins froides, suivant leur vitesse par rapport à la vitesse moyenne. Ces épithètes sont intéressantes parce qu'elles font image, mais il

cules animées d'un certain mouvement doit être d'autant moins élevée que ce mouvement est plus éloigné de la moyenne, de sorte que la proportion des molécules très rapides ou très lentes sera forcément très faible. Si l'on considère la masse à un autre moment, l'état statistique résultant des chocs mutuels sera bien le même, mais ce ne seront plus les mêmes molécules qui se trouveront être ou très rapides ou très lentes La masse fluide, même en équilibre thermodynamique, sans échange de chaleur avec l'extérieur, apparaît donc comme étant le siège de modifications incessantes, consistant en accroissements ou diminutions de la vitesse de certaines molécules momentanément privilégiées aux dépens de l'ensemble des molécules, dont la vitesse moyenne reste invariable.

En résumé, dans une masse fluide déterminée chimiquement homogène, à une température déterminée, en équilibre thermodynamique, il y a, à tout instant, une proportion déterminée de molécules dont le mouvement s'écarte d'une quantité déterminée du mouvement moyen, et ces molécules privilégiées ne tardent pas à perdre leur privilège pour le céder à d'autres, qui vont elles-mêmes, suivant les lois de la probabilité, courir de nouveau leur chance de passer par telle ou telle vitesse

Les niveaux d'énergie. — D'autres dissemblances, en rapport non plus avec les mouvements de translation des molécules, mais avec leurs mouvements de rotation et leur dynamique interne, ainsi qu'avec celle des atomes constitutifs (couches électroniques), peuvent exister entre les molécules d'une matière chimiquement homogène. L'état statistique résultera ici de l'action combinée des chocs et du rayonnement qui remplit l'enceinte

Particularité importante de cette nouvelle catégorie de dissemblances, un état énergétique d'une molécule étant donné, celle-ci ne peut pas passer à un état voisin par changements progressifs : il faut un saut brusque. Lorsque le passage d'un état à l'autre se fait dans le sens d'une perte d'énergie, il y a émission d'un quantum d'énergie, et, dans le cas inverse, il y a absorption

importe de ne pas perdre de vue qu'elles sont incorrectes en tant qu'elles visent une molécule isolée, la notion de température étant indissolublement liée à celle d'un état statistique.

du même quantum. L'état de l'ensemble des molécules se distribue ainsi suivant une série de niveaux d'énergie bien déterminés, d'après des lois statistiques analogues à celles qui régissent les mouvements de translation, sauf le correctif inhérent à la discontinuité des états par lesquels peuvent passer les molécules. Quant à l'existence des niveaux d'énergie, elle ne peut faire aucun doute pour l'esprit, en face des données expérimentales fournies par les études de spectroscopie.

Les molécules actives. — Indépendamment de la Physique, une hétérogénéité entre les molécules d'une matière chimiquement homogène nous a été révélée par la Chimie : c'est elle qui a conduit à la notion des « molécules actives ». On constate, en effet, qu'en milieu homogène (liquide ou gazeux), c'est-à-dire dans des conditions de parfaite solubilité des substances réagissantes et des produits de la réaction, pour n'envisager que des conditions très simples, la réaction chimique s'effectue toujours avec une vitesse *finie*.

Si, par exemple, l'on fait un mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'alcool, il entre, à la vérité, immédiatement en réaction, mais il n'y a qu'une petite fraction qui y prenne part ; ce qui revient à dire qu'il n'y a qu'une faible proportion des molécules d'acide acétique qui se soient combinées avec la même faible proportion de molécules d'alcool. Et cependant rien ne nous donne le droit de supposer que le contact des autres molécules d'acide acétique (celles qui n'ont pas réagi) avec les autres molécules d'alcool (celles qui n'ont pas réagi) n'a pas eu lieu. Non seulement, au contraire, il a eu lieu, mais il a eu lieu fréquemment, et les lois de la statistique nous permettent même de penser que la fréquence des contacts a été du même ordre pour toutes les molécules, aussi bien celles qui n'ont pas réagi que celles qui ont réagi. Si l'on prolonge les observations, comme le fit Berthelot, on constate que la réaction se poursuit très lentement, et avec une régularité remarquable, et qu'elle n'arrive à son terme (l'équilibre) qu'au bout d'un nombre considérable d'heures.

Cette expérience démontre que les molécules du mélange ne sont pas toutes aptes à réagir à la fois : elles ne peuvent réagir qu'au fur et à mesure qu'elles se trouvent prêtes.

Le même raisonnement s'appliquerait à toutes les réactions

chimiques : aux plus lentes, comme l'éthérification ci-dessus, comme aux plus rapides, telles les réactions entre ions.

Ainsi donc un point précis se trouve nettement établi par le simple examen des vitesses de réaction : les molécules d'une même espèce chimique ne sont pas toutes aptes à entrer à la fois en réaction. Cette aptitude n'appartient, à un moment donné quelconque, qu'à une proportion plus ou moins restreinte de molécules privilégiées dites « molécules actives ».

Il est à peine besoin de le spécifier, de même qu'il y a toute une gamme de vitesses de translation, et tout comme il y a divers niveaux d'énergie possibles, de même il y a des degrés dans l'activation des molécules d'une substance chimiquement homogène. On peut en avoir une idée, tout au moins grossière, en examinant les diverses réactions d'une même espèce chimique, laquelle réagit tantôt vite tantôt lentement, à la même température, suivant les réactifs qu'on lui oppose. Il est logique d'en conclure que, dans le cas des réactions lentes, les molécules actives *pour la réaction considérée* sont en petite proportion dans la masse, et que, au contraire, dans le cas des réactions rapides, les molécules actives, différentes des précédentes, qu'exige la nouvelle réaction, s'y trouvent en proportion élevée.

b — *L'activation.*

Cette hétérogénéité, qui nous a été dévoilée par la Chimie et que nous pouvons appeler *chimique*, par opposition à celle que nous a fait concevoir la Physique, quelle est sa nature ? Est-elle du même ordre que celle des physiciens, ou bien en est-elle différente ? Les molécules actives sont-elles, par exemple, des molécules douées de mouvements plus rapides ? Ou bien diffèrent-elles des autres molécules par leurs niveaux d'énergie (rotation, dynamique interne) ? Ou bien sont-elles d'un autre genre ? Nous ne saurions, à l'heure actuelle, répondre à cette question.

Mais, si la cause profonde de l'activation nous échappe, nous n'en possédons pas moins sur elle quelques renseignements intéressants.

Tout d'abord, nous l'avons vu, les molécules actives sont, en principe, des molécules rares. D'un autre côté, la Physique nous enseigne que les molécules d'une catégorie déterminée sont d'au-

tant plus rares que leur énergie potentielle est plus éloignée, en plus ou en moins, de celle de la moyenne. On est donc bien tenté de ne voir dans les deux catégories de molécules rares privilégiées, celle que révèle la Chimie et celle que révèle la Physique, qu'une seule et même catégorie. Les molécules actives seraient alors des molécules dont le niveau d'énergie se trouverait loin, en dessus ou en dessous, du niveau moyen, et elles existeraient en proportion d'autant plus petite que l'écart serait plus grand. L'on pourrait donc imaginer *a priori*, en prenant le raisonnement à la lettre, deux sortes d'activation : l'une correspondant à une élévation et l'autre à un abaissement du niveau énergétique. Dans la réalité, il semble bien, d'après les travaux d'Arrhénius, de Berthoud, de Marcelin, de Lewis, de Perrin, de Langevin, en particulier, que les molécules actives chimiquement sont celles dont l'énergie est supérieure à l'énergie moyenne de l'ensemble des molécules, par conséquent, que leur niveau d'énergie est plus élevé que le niveau moyen [1]. Nous sommes même en mesure de calculer, dans certains cas, la grandeur de l'élévation du niveau, qui a reçu le nom de *complément critique d'énergie*.

Dans le raisonnement qui précède, il n'a été question que du point de vue énergétique, le seul d'ailleurs qui nous importait pour les déductions que nous allons en tirer. Nous tenons cependant à indiquer ici, sans y insister, — la question sera envisagée ci-après en détail, — le rôle capital que doivent jouer, pour la probabilité d'une réaction, la fonction chimique et la structure des molécules.

Nous arrivons donc à cette double conclusion : 1° les molécules qui entrent en réaction sont des molécules ayant emmagasiné de l'énergie, de telle sorte que le niveau en soit supérieur à celui de la moyenne; 2° cet excès d'énergie a été prélevé sur l'énergie même de la masse ambiante, *sans l'intervention d'aucune énergie extérieure au système.*

Il résulte ainsi, de tout ce qui vient d'être dit, que la combinaison A (O^2), produit de l'union du corps autoxydable A avec

---

[1] Dans des cas exceptionnels, l'activation peut se produire par un abaissement du niveau énergétique, tel le cas de l'oxydation du bioxyde d'azote NO (Briner).

une molécule d'oxygène libre, que nous avons appelée *peroxyde primaire*, peut être formée, comme nous l'avions indiqué au début de notre raisonnement et non sans apparence de hardiesse, avec absorption d'énergie aux dépens de l'énergie du milieu.

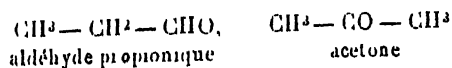
B. — CONDITIONS CHIMIQUES DE L'AUTOXYDABILITÉ.

Les considérations que nous venons d'exposer se rapportent à toutes les réactions chimiques. Si l'on cherche maintenant ce que peut présenter de spécial la réaction d'autoxydation, celle-ci apparaît comme vraiment exigeante quant aux conditions qu'elle requiert, en dehors de l'activation, de la part des molécules opposées à l'oxygène.

On peut dire, d'une manière générale, que toutes les constitutions chimiques ne sont pas appropriées à une union directe avec une molécule d'oxygène : aussi élevé que puisse être le complément d'énergie spontanément acquis par une molécule, il n'est certainement pas suffisant pour lui conférer l'autoxydabilité; il faut, en outre, la présence d'au moins un groupement remplissant certaines conditions (fonction chimique, structure). C'est sur ce dernier point que l'autoxydation, comparée à d'autres réactions, se montre particulièrement difficile.

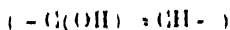
a. La fonction chimique. — Considérons, par exemple, l'aldéhyde propionique et l'acétone. Ces deux substances ont même composition élémentaire et même poids moléculaire elles sont isomériques, leurs formules de constitution respectives étant les suivantes :

$$CH^3 - CH^2 - CHO, \qquad CH^3 - CO - CH^3$$

aldéhyde propionique — acétone

Leurs propriétés physiques et chimiques sont semblables : températures d'ébullition et densités voisines; formation de dérivés physiquement et chimiquement analogues avec les bisulfites alcalins, l'hydroxylamine, les hydrazines, etc.; chaleurs de combustion voisines (427 calories pour l'acétone et 434 pour l'aldéhyde propionique). Et cependant, malgré toutes ces analogies, une différence fondamentale se manifeste dans la manière dont elles se comportent au contact de l'oxygène libre : l'aldéhyde propionique s'autoxyde, l'acétone ne s'autoxyde pas.

Ici l'influence de la fonction chimique est manifeste. Il n'est pas logique, en effet, en raison des grandes analogies que nous venons de résumer entre les deux composés, de supposer des différences notables dans les degrés d'activation de leurs molécules, et il est bien vraisemblable que la répartition des molécules suivant leurs niveaux d'énergie est analogue pour les deux composés.

Autre observation qui confirme l'influence de la fonction chimique, on sait que les composés cétoniques peuvent devenir autoxydables si on les convertit en isomères énoliques

$$(- C(OH) = CH -)$$

b. L'affinité. — Cependant, pour reprendre la comparaison entre l'aldéhyde propionique et l'acétone, on pourrait être tenté d'expliquer la différence d'activité vis-à-vis de l'oxygène libre par la différence d'affinité pour cet élément, laquelle, d'ailleurs faible, paraît justement être en faveur de l'aldéhyde propionique

L'affinité pour l'oxygène est manifestement une condition primordiale du phénomène spontané qu'est l'autoxydation, mais elle ne suffit pas. On peut, en effet, remarquer que les corps comme l'hydrogène, le carbone, les hydrocarbures, qui dégagent le plus de chaleur en brûlant, sont généralement peu ou ne sont pratiquement pas autoxydables au voisinage de la température ordinaire [1].

La chute de potentiel dans l'oxydation ne conditionne donc nullement l'autoxydabilité; celle-ci paraît même n'avoir aucun rapport, tout au moins dans des limites assez étendues, avec l'affinité pour l'oxygène. Un exemple particulièrement frappant nous en est fourni par le cas de l'éthylène et de ses dérivés halogénés. L'éthylène, dont l'affinité pour l'oxygène est énorme, n'est pas autoxydable, alors qu'on a obtenu des corps aisément autoxydables en y remplaçant l'hydrogène par des halogènes, malgré que cette substitution ait pour effet de diminuer l'affinité pour l'oxygène. C'est ainsi que Swarts a constaté que le composé mono-

---

[1] Et c'est fort heureux en ce qui concerne les systèmes chimiques organiques susceptibles d'oxydation spontanée, car s'ils obéissaient librement aux affinités qui les sollicitent, il est évident que la vie serait impossible sur la terre et que les composés organiques n'existeraient même pas.

bromé-monofluoré $CH^2 = CFl\,Br$ est très oxydable à l'air et que le composé monobromé-trifluoré $CFl^2 = CFl\,Br$ y prend feu spontanément avec explosion.

Non moins démonstratif est l'exemple d'une série de molécules ne différant entre elles que par leur degré d'oxydation. Au fur et à mesure que les termes successifs se rapprochent de la saturation par l'oxygène, l'affinité pour cet élément tend vers zéro, mais l'autoxydabilité, elle, est sans relation avec le degré d'oxydation et, par conséquent, avec l'affinité. Rappelons à cet égard, dans la série des composés du soufre, le cas particulièrement saisissant de l'hyposulfite de sodium $S^2\,O^3\,Na^2$ et de l'hydrosulfite de sodium $S^2\,O^4\,Na^2$: les solutions du premier sel ne sont pratiquement pas autoxydables, tandis que celles du second, qui pourtant contiennent un atome d'oxygène de plus pour les mêmes nombres d'atomes de soufre et de métal, fixent énergiquement l'oxygène libre.

c. La structure. — Revenons sur le cas, envisagé ci-dessus, de l'éthylène et de ses dérivés.

D'après ce que nous avons vu relativement à l'importance de la fonction chimique pour l'autoxydation, il semblerait que, l'un de ces corps étant autoxydable, tous ceux de la série devraient l'être aussi, puisque chacun d'eux renferme un groupement fonctionnel qui s'est révélé comme autoxydable. Or l'on constate, au contraire, que les uns le sont et que les autres ne le sont pas. On doit en conclure que si la présence de la fonction appropriée est indispensable, elle n'est pas suffisante, et qu'il faut encore autre chose. Il semblerait, par exemple, que, pour les composés éthyléniques, il faille une distribution dissymétrique, autour de la double liaison, de groupements électronégatifs (Dufraisse). D'autres conditions restent mystérieuses et sont à élucider.

Résumons : 1° l'affinité pour l'oxygène est bien, à la vérité, une condition nécessaire de l'autoxydabilité, mais elle n'est pas suffisante, et sa grandeur ne peut donner aucune idée du degré d'autoxydabilité; 2° seules un petit nombre de fonctions chimiques sont appropriées à l'autoxydation; 3° la présence de ces fonctions est nécessaire, mais ne suffit pas encore : d'autres conditions, en particulier, des conditions de structure, doivent être remplies par ailleurs.

Quant aux raisons pour lesquelles les molécules douées d'affinité pour l'oxygène sont ou non autoxydables, elles n'apparaissent pas pour le moment. Il est vraisemblable que les théories électroniques nous apporteront sur ce sujet quelques lumières. Sans doute la polarité intervient-elle ([1]), et il est probablement nécessaire que la polarité de la molécule d'oxygène et celle de la molécule du corps à son contact s'ajustent convenablement pour que leur union soit possible.

En somme, nous ne pouvons, à l'heure actuelle, accéder qu'à deux données sur l'autoxydabilité : 1° la connaissance des fonctions chimiques et des structures qui prédisposent la molécule à l'autoxydation; 2° le complément critique d'énergie, dont le rôle consiste peut-être à parachever l'adaptation au phénomène de la configuration générale de la molécule ([2]).

II — Le sort du peroxyde primaire.

Voici notre peroxyde A (O^2) formé avec absorption d'énergie. Que va-t-il advenir ?

A. — Dissociation et équilibre

On peut admettre que la formation de A (O^2) *à partir de* A *activé et de* O^2 *activé* ne libère que peu d'énergie, auquel cas A (O^2) doit être facilement dissociable en ses constituants, et ainsi la fréquence de la formation de la molécule A (O^2) et sa durée de vie en régleront la concentration. Celle-ci, d'ailleurs, ne pourra jamais être qu'inférieure à celle des molécules, activées aux dépens de la masse, qui lui ont donné naissance.

Si donc rien d'autre ne se produisait, l'union de A avec O^2 se trouverait bien vite limitée à une très petite proportion de molécules. Tout se passerait alors, pour l'observateur, comme si le corps n'était pas capable de se combiner avec l'oxygène, comme s'il

---

([1]) *Voir* Lowry, conférence faite devant la Société chimique de France, 1924

([2]) *Voir* le rapport d'André Job au Conseil de Chimie Solvay de 1922. *Voir* aussi, du même auteur, *Essai sur le mécanisme de la réaction chimique*, conférence faite au Collège de France et publiée au *Bulletin* de la Société chimique de France (1923).

n'était pas autoxydable. Et peut-être, parmi les innombrables corps qui ne s'autoxydent pas, y en a-t-il dont la stabilité à l'oxygène libre tient à cette raison (1).

B. — Évolution.

Mais les molécules $A(O^2)$, d'après les conditions mêmes de leur formation, sont dans un état de *tension* élevée, tel un ressort fortement bandé : véritables explosifs, elles doivent avoir une grande tendance à se transformer, à évoluer spontanément.

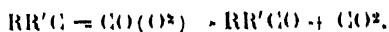
En dehors de la dissociation ci-dessus envisagée, une direction toute opposée s'offre à cette évolution du peroxyde : transformation en une forme stable, où l'oxygène n'aura plus les propriétés spéciales qu'il avait dans le peroxyde, où il sera passé à l'état *inactif* (2).

a. L'évolution spontanée. — La plus simple est l'évolution spontanée dont nous venons de parler : transformation progressive en une forme stable AO^2. Certaines modalités d'autoxydation des cétènes en fournissent un exemple. Toutefois, étant données la structure spéciale des cétènes et aussi la nécessité que toutes les valences soient saturées, il y a scission de la molécule du peroxyde

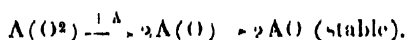
(1) Cette observation nous permet de préciser ce que nous entendions ci-dessus par une configuration non autoxydable. Il est évident qu'une configuration moléculaire qui est adaptée à une union avec l'oxygène libre, mais qui est telle que le corps provenant de cette union ne puisse pas évoluer par la suite vers des produits stables, se comporte, au point de vue du résultat final, comme celle qui est incapable de toute union, même passagère, avec l'oxygène. C'est à ces deux sortes de configurations, entre lesquelles nous n'avions pas de raison d'établir de distinction, que s'adressaient nos observations.

(2) On pourrait même dire que c'est là, au sens étymologique du mot, le phénomène véritable de l'autoxydation, puisque la molécule $A(O^2)$ s'oxyderait elle-même aux dépens de son propre oxygène, qui est actif, pour donner l'oxyde stable AO^2, où l'oxygène est inactif. Il est évident que les corps que nous disons autoxydables ne peuvent être que ceux pour lesquels cette transformation spontanée se fait d'une manière suffisamment rapide pour qu'on puisse la percevoir. Observons d'ailleurs que la propriété que l'on attribue à un corps d'être autoxydable ou non dépend essentiellement de la durée de l'observation : telle substance, qui ne paraît pas s'autoxyder si on l'observe pendant quelques jours seulement, se révélerait autoxydable en un an.

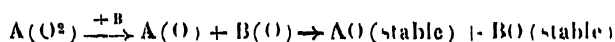
en une molécule de cétone et une molécule de gaz carbonique (Staudinger) :

$$RR'C = CO(O^2) \rightarrow RR'CO + CO^2.$$

b. L'action des molécules du milieu. — Mais songeons que le peroxyde A (O^2) se trouve noyé au milieu d'une masse d'autres molécules, et très souvent il y aura réaction chimique entre A (O^2) et les molécules du milieu.

α. Action sur A. — Examinons d'abord le cas de l'autoxydation de A pur. A(O^2) pourra partager son oxygène avec A : il se formera alors 2 molécules de A(O), qui évolueront ensuite vers la forme stable AO, d'après le schéma

$$A(O^2) \xrightarrow{+A} 2A(O) \rightarrow 2AO \text{ (stable)}.$$

L'aldéhyde benzoïque C^6H^5—CHO, par exemple, conduit ainsi à l'acide C^6H^5—CO^2H, le peroxyde d'autoxydation C^6H^5—CHO (O^2) partageant l'oxygène d'addition avec une seconde molécule d'aldéhyde.

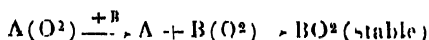
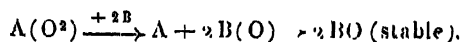
β. Action sur B. — Si A est accompagné d'une seconde espèce chimique B, l'oxygène de A(O^2) sera susceptible de se partager entre A(O^2) et B, avec évolution ultérieure des deux nouvelles molécules, suivant

$$A(O^2) \xrightarrow{+B} A(O) + B(O) \rightarrow AO \text{ (stable)} + BO \text{ (stable)}$$

B sera ainsi oxydé grâce à l'autoxydation préalable de A. Dans cette double réaction, dite *couplée*, où la seconde apparaît comme *induite*, A est désigné sous le nom d'*autoxydateur* et B sous celui d'*accepteur* (¹).

γ. Réduction complète — Il pourra encore arriver que B soit capable de prendre à A(O^2) tout son oxygène, suivant :

$$A(O^2) \xrightarrow{+B} A + B(O^2) \rightarrow BO^2 \text{ (stable)}$$

ou suivant :

$$A(O^2) \xrightarrow{+2B} A + 2B(O) \rightarrow 2BO \text{ (stable)}.$$

(¹) On remarquera que, dans le cas précédent (action sur A), A joue, en réalité, le rôle d'accepteur vis-à-vis de l'oxygène de A (O^2).

Dans l'un et l'autre cas, A sera régénéré dans son état primitif, et ainsi il recommencera, dans la mêlée générale, à courir sa chance d'être de nouveau activé pour l'autoxydation. Nous avons affaire ici à un phénomène de *catalyse*, à une oxydation catalytique par autoxydation préalable (¹).

Exemples — Ces faits peuvent être illustrés d'une manière frappante au moyen des sels céreux (Job, 1898) (²).

α. L'autoxydation des sels céreux purs nous donne un exemple du premier type (action sur A) : partage de l'oxygène du peroxyde A (O^2) avec d'autres molécules du sel céreux (A), puis évolution des molécules A (O) vers l'oxyde stable AO, lequel est ici un oxyde cérique ;

β. L'autoxydation en présence d'arsénite est un exemple du second type (action sur B) : partage de l'oxygène entre le peroxyde et l'arsénite, qui joue le rôle de B, avec évolution des deux sortes de molécules vers AO et BO stables ;

γ. Un exemple d'une réduction complète nous est fourni par l'autoxydation en présence du glucose celui-ci s'empare de tout l'oxygène du peroxyde, régénérant le sel céreux (A) dans son état primitif c'est la catalyse envisagée ci-dessus.

Il convient d'indiquer que, dans le cas des réactions couplées (action sur B), il peut arriver qu'il n'y ait pas partage à parties rigoureusement égales entre l'autoxydateur et l'accepteur, des réactions parasites (types α ou γ, ou d'autres que nous aurons à envisager par la suite) pouvant s'effectuer plus ou moins à côté de la réaction principale

C. — LA CHUTE DE POTENTIEL

Une remarque importante trouvera ici sa place Dans le passage de l'état très activé du peroxyde primaire $A(O^2)$ à l'état d'oxyde stable, la transformation n'est certainement jamais

(¹) Cette réaction ne doit pas être confondue avec la catalyse d'autoxydation proprement dite (accélération de l'autoxydation), dont nous parlerons plus loin

(²) Une étude analogue a été faite sur les sels ferreux (Manchot, 1901).

brusque; et le système formé par la molécule d'oxygène, celle du corps autoxydable et les autres molécules du milieu qui peuvent éventuellement entrer en réaction, doit passer successivement par les divers niveaux d'énergie possibles, telles des marches d'escalier marquant des chutes de potentiel, au cours desquelles l'oxygène perd graduellement sa réactivité.

Les peroxydes isolables. — Il ne semble guère, d'après tout ce qui précède, qu'on puisse avoir l'espoir d'isoler ce peroxyde primaire, parce que sa durée de vie doit être trop courte pour qu'il soit possible de l'obtenir en concentration suffisante. Il sera sans doute d'autant plus éphémère que l'activation nécessaire des molécules A et O^2 aura été plus élevée. On a bien isolé, dans quelques cas (peu nombreux), des peroxydes d'autoxydation, mais ce sont des formes évoluées, relativement stables, correspondant à l'un ou l'autre des stades de dégradation du potentiel. Citons, entre autres, parmi les produits bien définis, le peroxyde de cérium isolé par Job sous forme de carbonate complexe, les peroxydes de triarylméthyles de Gomberg, un peroxyde cristallisé obtenu par Manolesco dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la dibenzylidène-cyclohexanone [1].

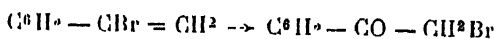
Comme ces peroxydes se forment en concentration élevée sans apport d'énergie extérieure, ils correspondent nécessairement à une chute de potentiel, non seulement à partir du peroxyde primaire, mais aussi à partir du mélange initial, comme l'exigent les principes de la thermodynamique pour une transformation spontanée intéressant l'ensemble des molécules d'un système. Leurs caractères ne peuvent donc donner aucune idée de ceux du peroxyde primaire, lequel est infiniment plus actif et dont les réactions doivent être tout autres.

D'ailleurs, l'évolution du peroxyde primaire peut être accompagnée d'importants changements dans l'architecture de la molécule : il peut se produire, par exemple, des migrations, comme

---

[1] Il faut se garder de confondre ces peroxydes d'autoxydation avec d'autres peroxydes, préparés au moyen de réactifs oxydants (eau oxygénée, acide persulfurique, etc.), et qui ont fait l'objet de nombreuses recherches (Baeyer et Villiger, etc.).

dans le cas de l'autoxydation de l'α-bromostyrolène aboutissant à l'ω-bromacétophénone (Dufraisse) :

$$C^6H^5 - CBr = CH^2 \rightarrow C^6H^5 - CO - CH^2Br$$

et nous avons vu plus haut qu'on peut même observer des scissions.

Dans quels cas y a-t-il autoxydation? — Si l'on ne peut pas caractériser directement le peroxyde primaire, du moins il est souvent possible de révéler sa formation par ce qui reste de l'activité de l'oxygène dans les produits d'évolution, où l'oxygène est à un état plus ou moins actif. On reconnaîtra donc, dans l'action de l'oxygène libre, qu'il y a autoxydation, telle que nous l'entendons, en décelant l'oxygène actif par ses réactions caractéristiques. Chez les peroxydes isolables, il est facile de mettre en évidence l'oxygène actif. Il en est de même dans beaucoup d'autres cas où le peroxyde n'a pas été isolé, par exemple, dans celui de l'essence de térébenthine, laquelle, une fois autoxydée, se comporte comme un véritable réactif oxydant (on en a parlé précédemment), et dans celui de l'aldéhyde acétique. Mais il peut arriver que l'évolution complète du peroxyde initial soit tellement rapide que l'oxygène actif ne se trouve jamais en concentration suffisante pour être décelable ou pour ne l'être que difficilement; l'on sait, par exemple, que, dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, on n'a pu mettre en évidence que de très petites quantités de peroxyde, et il est dès lors naturel d'admettre, dans des cas analogues, que, même lorsque les réactions de l'oxygène actif n'ont pas pu être constatées, il y a eu également formation de peroxyde primaire

Quoi qu'il en soit, il importe d'observer qu'à partir du moment où l'on a franchi la zone des produits peroxydés (à oxygène plus ou moins actif), on n'est plus dans le domaine de l'autoxydation telle que nous l'avons définie, les corps auxquels on a désormais affaire étant des oxydes stables (à oxygène inactif).

En résumé, pour nous, l'autoxydation consiste essentiellement : 1° dans l'union entre 1 molécule d'oxygène O^2 et 1 molécule du corps autoxydable A, avec élévation de leur potentiel [1], ce qui

---

[1] L'élévation nécessaire de potentiel est naturellement très variable suivant les cas, et l'on peut concevoir même qu'elle soit pratiquement nulle La proportion des molécules A (O^2) deviendra alors considérable et la tension de dissociation très faible.

donne le peroxyde à oxygène actif $A(O^2)$; 2° dans l'évolution ultérieure de ce peroxyde jusqu'à ce qu'on arrive à des molécules stables (ne contenant plus d'oxygène actif) [1].

Un rapprochement très simple, valable d'ailleurs pour la réaction chimique en général, résumera, en les illustrant, les deve-

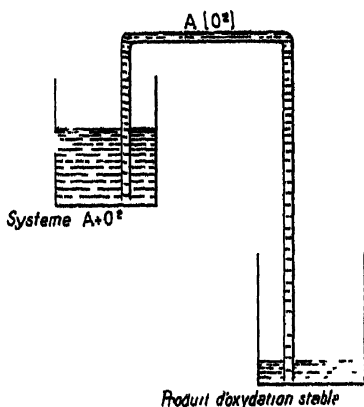



Fig. 1.

loppements qui précèdent. Le passage du mélange $A + O^2$ au peroxyde $A(O^2)$, avec évolution de ce dernier vers des molécules stables, sera comparable à l'écoulement d'un liquide, par l'inter-

---

[1] *Note sur les combustions vives.* — Comparons l'action de l'oxygène libre sur un hydrocarbure comme un fulvène, qui le fixe à la température ordinaire, avec son action sur les paraffines, qui ne s'oxydent pratiquement qu'au-dessus de la température de 100° (réaction dont l'importance s'est déjà traduite par des applications industrielles). Il est difficile de penser que, dans le second cas, il n'y a pas d'abord eu, comme dans le premier, autoxydation; seulement, l'évolution du peroxyde primaire a été beaucoup plus rapide. En extrapolant et allant jusqu'aux combustions vives (inflammation), on est donc amené à admettre qu'elles doivent elles-mêmes débuter par une autoxydation, l'évolution du peroxyde étant ensuite extrêmement rapide, mais néanmoins pas toujours assez pour qu'il ne soit pas quelquefois possible de mettre en évidence l'existence de peroxydes, qui témoignent ainsi de la formation préalable du peroxyde primaire. C'est ainsi, notamment, que la formation d'eau oxygénée H^2O^2 dans la combustion de l'hydrogène a pu être établie.

Nous sommes donc amenés à conclure, d'une façon absolument générale, que, dans toute oxydation par l'oxygène libre, il y a d'abord, dans une première phase, autoxydation.

médiaire d'un siphon, d'un réservoir supérieur dans un réservoir inférieur. Le liquide ne peut s'écouler que s'il acquiert d'abord, tout comme le mélange $A + O^2$, un supplément d'énergie potentielle, un véritable complément critique d'énergie, mesuré par la hauteur verticale de la petite branche du siphon. Cette première partie du phénomène correspond à la formation du peroxyde primaire $A(O^2)$. L'écoulement ultérieur dans la longue branche du siphon correspond à l'évolution de ce peroxyde.

Remarques générales sur l'activation de l'oxygène. Activation et peroxydactivation. — L'impossibilité où nous nous sommes trouvés d'éviter, dans notre exposé, l'emploi d'expressions consacrées, nous a contraints d'utiliser la même appellation, « activation de l'oxygène », pour désigner deux phénomènes bien distincts (*voir* la note de la page 527) : l'un concernant des molécules actives d oxygène, qui sont de l'oxygène libre, et l'autre concernant de l'oxygène dit « actif », qui est de l'oxygène combiné (peroxydes). Étant donnée la grande différence qui existe entre les deux ordres de faits, il y aurait intérêt, pour supprimer toute ambiguïté, à ne pas leur appliquer la même désignation. Si l'on réserve l'expression d'activation pour l'un des phénomènes, il conviendrait d'en adopter une autre pour le second

Auquel des deux doit, tout d'abord, revenir l'expression d'activation ? Nous estimons que c'est à celui qui a trait à l'oxygène libre Les considérations suivantes justifieront cette opinion

1° L'activation des molécules est un fait très général, qui se retrouve pour tous les corps. Dès lors, appeler d'un nom différent, dans le cas des molécules d'oxygène, un genre de phénomène commun à toutes les autres espèces de molécules, serait chose inadmissible; et encore moins, bien entendu, pourrait-on songer, si l'on était tenté de le faire, à changer l'expression générale en vue de ce cas particulier, si important soit-il.

2° Mais on peut objecter que le terme d'*oxygène actif* est très ancien et son usage pour désigner l'oxygène des peroxydes très répandu. Nous pensons néanmoins que les chimistes doivent faire l'effort d'en adopter un nouveau. Outre que toute ambiguïté serait ainsi supprimée, ils éviteraient une expression qui risque, comme

nous allons le montrer, de donner une fausse idée du phénomène et, par suite, de prédisposer l'esprit à des erreurs d'interprétation toujours fâcheuses (particulièrement en Biologie).

Quelle est, en effet, l'idée qu'évoque le terme d'activation ? Évidemment celle d'un gain d'activité, par conséquent, d'un accroissement de potentiel. Or, il se trouve justement que, dans les expériences où l'on observe la soi-disant activation de l'oxygène (au moyen de l'essence de térébenthine, par exemple), c'est, en réalité, une diminution du potentiel qui la conditionne. Il est facile de s'en rendre compte.

Le système constitué par l'oxygène et un corps oxydable quelconque B possède, très généralement, un excédant d'énergie considérable sur le produit final de l'oxydation BO (stable). Il arrive cependant très souvent que, les configurations appropriées faisant défaut, l'oxydation ne s'effectue pas. On peut alors utiliser une partie de cet excédent d'énergie à engager l'oxygène dans une combinaison où il se présentera sous une forme à laquelle B sera plus sensible (peroxydes). C'est cette opération que beaucoup appellent l'activation. Mais il est bien évident que, dans cette transformation, l'oxygène a perdu une partie de son potentiel initial et, par conséquent, de son affinité initiale vis-à-vis de B, celle-ci étant mesurée par la perte d'énergie libre qu'il subit dans le passage de l'état d'oxygène moléculaire O^2 à l'état d'oxygène combiné (BO).

Comme exemple très net, on peut citer celui des oxydations couplées, telle l'oxydation de l'arsénite de potassium au moyen du sulfite de sodium. L'arsénite de potassium (en solution voisine de la neutralité) n'est pas oxydable par l'oxygène libre, bien que le passage de l'arsénite à l'arséniate corresponde à une perte notable d'énergie. Il le devient, par contre, en présence de sulfite de sodium Mais si, à la fin de l'oxydation, on fait le bilan énergétique de l'opération, on constate qu'une fraction seulement de l'énergie perdue par l'oxygène s'est dépensée dans l'oxydation de l'arsénite, le reste l'ayant été dans la combinaison d'une partie de l'oxygène avec le sulfite. Ici, manifestement, la soi-disant activation de l'oxygène n'a pu être obtenue que grâce à la dépense, dans une réaction parasite, d'une partie de l'énergie même de l'oxygène : l'oxygène n'a donc pu être rendu actif,

au sens ordinaire des auteurs, que par un sacrifice supplémentaire d'énergie libre.

Ainsi, partant d'oxygène moléculaire, nous constatons qu'il ne réagit pas sur un certain corps B, et qu'il devient apte à le faire lorsque nous l'engageons dans une combinaison appropriée avec un certain autre corps A. En quoi a consisté l'activation ? Contrairement à ce que laisse supposer ce terme, nous ne lui avons pas communiqué mais soustrait de l'énergie. De sorte qu'alors que le mot *activation* implique une idée de gain d'énergie, c'est, en réalité, par une perte d'énergie, par une dépense d'énergie libre, c'est-à-dire de capacité de réaction, donc, *au fond*, d'activité, qu'a été réalisée la soi-disant activation [1].

En résumé, employé pour désigner l'augmentation de l'aptitude à réagir d'oxygène combiné, le terme activation, en manifestant une apparence de gain, masque une réalité de perte. Et c'est une seconde raison, pour les chimistes, de renoncer à en faire usage.

Nous proposons, pour désigner la réactivité que l'oxygène est susceptible d'acquérir par combinaison, et dont le type est celle de l'oxygène des peroxydes, le terme de *peroxydactivité*, qui a l'avantage de ne pas trop heurter les habitudesrégnantes. L'oxygène ayant acquis cette réactivité serait de l'oxygène *peroxydactivé*, et l'opération dans laquelle il l'acquiert serait la *peroxydactivation*.

---

[1] Si dans le cas des réactions couplées cette nécessité, pour activer l'oxygène, de lui faire perdre une partie de son énergie, est manifeste (ne serait-ce qu'en raison du fait, d'ordre purement stœchiométrique, qu'une partie de l'oxygène est perdue pour l'oxydation de B que l'on cherche à produire), la chose n'apparaît pas aussi manifestement dans les oxydations par catalyse, tel le cas du glucose en présence de sel de cérium. Ici la forme active de l'oxygène qui oxyde le glucose peut être le peroxyde primaire $A(O^2)$ (A représentant le sel de cérium), et alors l'activation apparente serait obtenue réellement avec gain d'énergie, celui qui correspond à la formation de $A(O^2)$; mais il se peut aussi que ce soit une forme évoluée de $A(O^2)$, et, dans ce cas, comme dans celui des réactions couplées, il y aurait activation avec perte d'énergie.

CHAPITRE II.

LA CATALYSE DANS L'AUTOXYDATION.

Comme on vient de le voir, l'autoxydation, avec l'évolution qu'elle comprend du peroxyde primaire $A(O^2)$, peut être représentée, du point de vue énergétique, par l'écoulement d'un liquide dans un siphon, la branche ascendante correspondant à l'élévation du potentiel des molécules A et O^2, et la branche descendante à la chute du potentiel jusqu'au niveau final, toujours nécessairement plus bas que le niveau initial (celui du système $A + O^2$). Nous allons étudier chacune de ces deux phases, en nous attachant spécialement à l'examen des processus catalytiques.

I. — Première partie du phénomène de l'autoxydation Formation du peroxyde $A(O^2)$ à partir du système $A + O^2$.

A. — CATALYSE POSITIVE.

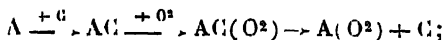
On peut envisager plusieurs modes de catalyse positive :

a. Agents physiques. — Si l'on augmente, par un moyen quelconque, la concentration d'un système en molécules actives, on accélérera par là même les réactions Un tel effet peut être obtenu par l'action de la lumière ou par l'élévation de la température. Cela implique un apport d'énergie au système, comme le ferait dans un siphon en travail une pompe foulante agissant au départ de la branche montante; mais comme le système la restitue par la suite des transformations, il n'y a pas, en définitive, gain d'énergie, ce qui est précisément le propre des phénomènes catalytiques (¹). Néanmoins, nous ne traiterons pas ce cas, qui nous écarte trop de notre sujet. Bornons-nous seulement à noter l'intérêt que doit présenter, du point de vue de la Biologie générale, la catalyse d'autoxydation par la lumière, tant chez les végétaux que chez les animaux.

(¹) D'après les conceptions de Lewis et de Perrin, il y aurait, pendant la première phase (activation), absorption de lumière, et, pendant la seconde phase, restitution, sous forme de lumière, de l'énergie absorbée

b. Catalyseurs proprement dits. — 1° On pourrait imaginer qu'un corps puisse « faire l'avance » du complément critique d'énergie, qu'il récupérerait ensuite dans la branche descendante du siphon. Nous n'apercevons pas d'exemple qui s'impose comme justiciable d'un tel mécanisme, et nous laisserons aux thermodynamiciens le soin de faire la théorie de ce cas hypothétique.

2° Un cas intéressant à envisager est celui où un catalyseur C forme avec le corps autoxydable A une combinaison AC telle qu'un complément critique inférieur à celui qu'exige A seul pour s'unir avec la molécule d'oxygène O^2 lui suffise. On conçoit alors qu'une plus grande proportion de molécules de A par unité de temps seront prêtes à réagir. On aura :

$$A \xrightarrow{+C} AC \xrightarrow{+O^2} AC(O^2) \rightarrow A(O^2) + C;$$

C régénéré recommencera son action.

Dans ce genre de réactions catalytiques nous paraissent rentrer, notamment, les très nombreuses autoxydations qui sont catalysées par les milieux alcalins. Un exemple typique est celui du pyrogallol en présence d'un alcali caustique. Ce qui s'autoxyde c'est la combinaison du pyrogallol avec l'alcali ; car l'oxydation est très rapide en liqueur alcaline et lente en liqueur neutre ou acide. La même explication serait valable pour les divers phénols, qui, tous, s'autoxydent plus vite en présence des alcalis.

Il est possible qu'un mécanisme analogue puisse jouer pour de tout autres catégories de réactions catalytiques. Par exemple, les oxydations en présence de platine ne seraient-elles pas dues à la formation d'une combinaison passagère entre le corps autoxydable et le métal, qui jouerait ainsi le rôle de C ? [1]

Il pourra, d'ailleurs, arriver que le produit final AO^2 (stable) soit différent suivant qu'il aura été obtenu avec ou sans catalyse.

B — Catalyse négative (action antioxygène).

La faible proportion de molécules du milieu qui ont le privilège

---

[1] Une hypothèse analogue, concernant la combinaison du catalyseur non avec A mais avec O^2, peut être développée parallèlement, mais alors c'est sous une autre rubrique que se classe le phénomène (voir *oxydation catalytique par autoxydation*).

de subir l'autoxydation, l'instabilité de leur état d'activation indispensable, la fragilité du peroxyde primaire, la possibilité de son évolution dans deux sens différents, sont autant de considérations qui donnent à penser qu'à ce premier stade des transformations le phénomène global de l'autoxydation traverse un moment critique où il doit être particulièrement vulnérable. Et l'on se rend compte qu'il le sera spécialement vis-à-vis d'influences inhibitrices; de telle sorte que, si le phénomène est attaqué dans cette phase de son développement, l'action aura son efficacité maxima.

Une telle entrave, si nous réussissions à l'introduire ici, constituerait ce que l'on appelle couramment une catalyse négative.

Il est presque superflu de faire observer que la catalyse négative, au sens étymologique du terme (catalyse au sens inverse du cours normal de la réaction), est inconciliable avec les principes de la thermodynamique. Aucun catalyseur ne peut, sans apport d'énergie au système (ou alors ce ne serait plus un catalyseur), faire remonter le cours des phénomènes chimiques spontanés. Ainsi, par exemple, aucun catalyseur ne permettra de remonter le cours de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, c'est-à-dire de reconstituer, à partir de l'acide benzoïque, le mélange primitif d'aldéhyde et d'oxygène.

Il suit de là que toute catalyse que l'on peut envisager est nécessairement une catalyse positive *vraie*, c'est-à-dire favorisant une réaction qui a tendance à se produire déjà spontanément. Le terme de catalyse *négative* sera donc dans tous les cas impropre. Et si néanmoins il arrive quelquefois que nous l'employions, c'est qu'il est commode pour indiquer, dans une série de transformations, qu'un phénomène catalytique observé sur l'un des termes a pour effet de contrarier la marche générale de la réaction, de sorte que le résultat de cette catalyse doit être, en fait, porté négativement dans le bilan de l'ensemble. L'expression d'*action antioxygène*, signifiant une opposition à l'action de l'oxygène est, au contraire, logique et exacte : nous proposons de l'utiliser de préférence à celle de catalyse négative d'autoxydation.

Nous ne chercherons donc pas à situer une action catalytique empêchante ou ralentissante du phénomène global de l'autoxydation ailleurs que dans la branche montante du siphon et le

début de la branche descendante. Il faut, en effet, d'après ce qui a été dit ci-dessus, que la réaction catalysée (retour vers l'état initial) se fasse avec abaissement de potentiel.

En fait, la catalyse négative d'autoxydation est une réalité expérimentale incontestable. Quelques observations sont même très anciennes, et, à notre connaissance, c'est Berthollet qui, en 1897, fit la première, en remarquant que des traces de vapeurs sulfurées empêchent l'oxyluminescence du phosphore dans l'oxygène dilué. Toutefois, jusqu'à ces dernières années, les faits ayant donné lieu à des publications scientifiques étaient relativement rares. Il s'agissait le plus souvent d'observations fortuites, d'ailleurs fort intéressantes, et deux cas surtout avaient fait l'objet d'études spéciales : l'autoxydation du phosphore et celle du sulfite de sodium [1].

Nos recherches [2], poursuivies dans des directions variées, et qui sont en plein développement, nous permettent d'affirmer que l'action antioxygène n'est pas un phénomène rare, de caractère exceptionnel, comme semblaient en donner l'impression les observations éparses, mais qu'elle est au contraire très commune.

Il est bien vraisemblable que les divers phénomènes d'action antioxygène doivent se produire suivant un mécanisme analogue. Nous allons rechercher quel peut être ce mécanisme, et nous en exposerons une théorie générale

a — Les antioxygènes agissent-ils en neutralisant des catalyseurs positifs ?

Différentes observations ont conduit à supposer que l'autoxydation exige l'intervention d'un catalyseur positif Celui-ci serait toujours présent dans le système, qu'on réussisse ou non à mettre son rôle en évidence. L'action des parois des vases, d'impuretés minimes, de traces d'humidité, serait essentielle dans

---

(1) Une bibliographie de la question qui prétendrait être complète serait difficile à constituer. On trouvera des renseignements dans nos publications (*C R.*, t. 175, 1922, p 127, t 178, 1924. p 1862.

(2) MOUREU et DUFRAISSE, *C R*, t 174, 1922, p 258; t 175, 1922, p. 127; t. 176, 1923, p. 624 et 797; t. 178, 1924, p. 824, 1497 t 1861; t 179, 1924, p. 237 t 1229; *Bull. Soc. chim*, 4e série, t. 31, 1922, p. 1152; *Annales de la Soc. espan. de fisica y Quimica,* octobre 1922.

beaucoup de réactions. On constate, par exemple, que les oxydations sont généralement difficiles à réaliser au moyen d'oxygène bien sec (Dixon); et, en fait, on n'arrive pas à provoquer la détonation des mélanges absolument secs d'oxyde de carbone et d'oxygène, de même que la flamme d'oxyde de carbone s'éteint dans l'air tout à fait sec (Traube) et que l'hydrogène et l'oxygène rigoureusement secs ne se combinent pas à 1000° (Baker).

Théorie de Titoff. — Si réellement des traces de certaines impuretés sont nécessaires et suffisantes, dans certains cas, pour que l'autoxydation s'effectue, il pourra être relativement facile, par l'addition de petites quantités de corps étrangers, d'annihiler leurs effets. C'est ainsi que Titoff explique le ralentissement causé par des traces d'alcool benzylique, de benzaldéhyde, de mannite, de glycérine, de divers phénols, etc., dans l'autoxydation des solutions étendues de sulfite neutre de sodium; il met en évidence un catalyseur positif de la réaction extrêmement actif, le cuivre, et il arrive à la conclusion que le rôle du catalyseur négatif est simplement de paralyser (par la formation d'un complexe) l'action du catalyseur positif. De même Matignon, interprétant nos expériences, suppose que les antioxygènes agiraient en neutralisant l'action des « traces infinitésimales d'impuretés jouant le rôle de catalyseurs ».

Remarquons que si une telle explication peut paraître suffisante pour des cas isolés, il est difficile de l'admettre pour la généralité du phénomène. « Quand on voit, observe André Job, l'hydroquinone en quantité infime protéger contre l'oxygène des corps aussi nombreux, aussi différents les uns des autres, ... on se prend à douter qu'elle ait pu vraiment, dans chacun des cas, neutraliser un catalyseur positif. » Tel est également, et pour des raisons analogues, l'avis de Hugh S. Taylor.

Il est tout d'abord certain que le catalyseur positif neutralisé ne peut pas, en général, être l'eau, comme dans les expériences rappelées ci-dessus, puisque les antioxygènes ne sont pas des déshydratants et qu'ils sont d'ailleurs susceptibles d'agir en solution aqueuse.

En second lieu, si réellement l'hydroquinone agissait en neutralisant un catalyseur positif, on serait conduit à admettre que

les corps autoxydables les plus divers doivent leur autoxydabilité à la présence de la même impureté ou, tout au moins, d'impuretés appartenant à une même catégorie, ce qui paraît bien peu vraisemblable. D'autre part, ainsi que nous l'avons établi (nous y reviendrons plus loin en détail) : 1° un caractère commun à tous les antioxygènes, qui paraît être la condition même de l'action antioxygène, est l'oxydabilité; 2° le même catalyseur peut, suivant les conditions, fonctionner indifféremment comme ralentisseur ou comme accélérateur de l'autoxydation, comme antioxygène ou comme prooxygène. Ce sont là deux propriétés remarquables des antioxygènes, et l'hypothèse ci-dessus pourrait difficilement en rendre compte.

b. — Les antioxygènes agissent-ils suivant un processus de désactivation directe ?

Possibilité de la désactivation. — Comme nous l'avons vu précédemment, l'autoxydation d'une molécule A, c'est-à-dire son union avec une molécule d'oxygène libre O^2 avec formation du peroxyde $A(O^2)$, exige d'abord que A et O^2 aient été activés (par gain du complément critique d'énergie voulu). Le rôle du corps antioxygène consisterait-il, ainsi que nous nous l'étions demandé dès le début de nos recherches sur l'autoxydation et l'action antioxygène, à désactiver A [1], ou bien encore, semblablement, à désactiver O^2 [2]. On conçoit que, dans un tel processus de désactivation, le catalyseur agirait en captant la molécule active, pour contracter avec elle une combinaison passagère, dont la dissociation libérerait la molécule sous la forme ordinaire (non active pour l'autoxydation), l'énergie d'activation se trouvant ainsi restituée au milieu.

Théorie de Taylor. — C'est à ce type de mécanisme que se rattache l'intéressante théorie de Hugh S. Taylor [3], qui suppose

---

(1) Cette manière de voir fut émise au Conseil de Chimie Solvay, en 1922: Elle a, de plus, fait l'objet d'une discussion orale à la Société chimique de France, où Darzens fit valoir des arguments en sa faveur.

(2) André Job.

(3) *The Journal of Physical Chemistry*, t 27, 1923, p 322

que le catalyseur contracte une combinaison passagère avec l'un des réactifs, le corps autoxydable, combinaison qui se dissocierait ensuite en libérant le catalyseur et l'autre molécule. L'auteur appuie sa façon de voir de calculs fort suggestifs et d'expériences variées, relatifs à l'un des cas particulièrement démonstratifs d'action antioxygène que nous avions fait connaître, à savoir, l'hydroquinone opposée à l'aldéhyde benzoïque, et qu'il étudie d'une manière approfondie.

Ses calculs montrent que, contrairement aux apparences, si l'on admet la combinaison moléculaire transitoire (hydroquinone-benzaldéhyde), l'hydroquinone, à une concentration moléculaire de $\frac{1}{1000}$ dans l'aldéhyde benzoïque, doit se trouver stœchiométriquement en excès. Il suffit, en effet, de remarquer que seules les molécules d'aldéhyde benzoïque qui subissent l'autoxydation ont à être envisagées ici. On peut avoir une idée du nombre de ces molécules formées par unité de temps en mesurant la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque. Par exemple, dans des conditions expérimentales déterminées et pour une masse donnée d'aldéhyde, on observera l'oxydation de 5×10^{19} molécules par minute. Comme la durée totale du phénomène (activation de l'aldéhyde et autoxydation de la molécule active) est certainement inférieure à une minute, le nombre de molécules de benzaldéhyde subissant l'autoxydation doit être, à tout instant, très inférieur à 5×10^{19}, et aussi, on le conçoit, à 3×10^{19}, nombre de molécules d'hydroquinone contenu dans la dilution à $\frac{1}{1000}$ moléculaire. L'auteur résume sa pensée en une curieuse comparaison. Un seul gardien peut fort bien suffire à la garde d'une centaine de déments pourvu que plusieurs n'aient pas leur « accès » de folie aiguë au même instant. Et il en sera bien ainsi pour les molécules de benzaldéhyde, qui n'auront leur « accès » (activation) que très rarement, par suite, en petit nombre à la fois pour une masse donnée, ce nombre, d'ailleurs, avantage de leur cas sur celui des déments, étant toujours le même pour des conditions expérimentales déterminées, parce qu'il est inexorablement fixé par les lois de la statistique. Les molécules d'hydroquinone, quoique très rares par rapport à celles de benzaldéhyde, seront donc toujours plus nombreuses que celles qui auront leur « accès » d'activation.

Les expériences sur lesquelles s'appuie Taylor ont consisté à

observer la tendance des corps à former des complexes moléculaires. Il l'a recherchée entre l'aldéhyde benzoïque et quelques corps dont nous avions signalé le pouvoir antioxygène vis-à-vis de la même substance, d'une part, et, de l'autre, il a recherché le pouvoir antioxygène chez des corps dont lui-même ou d'autres chercheurs avaient constaté la tendance à former des complexes moléculaires avec l'aldéhyde benzoïque. Il a reconnu que ses expériences étaient souvent d'une interprétation délicate à la lumière de sa théorie : à côté de succès indéniables il a rencontré de réelles difficultés.

L'attraction sélective. — Nous pensons que ces difficultés tiennent à l'idée que se fait l'auteur de cette tendance à la formation de complexes moléculaires En réalité, les complexes auxquels il a eu affaire dans ses expériences sont ou bien, comme il le dit très justement, des combinaisons trop stables et, par conséquent, ne remplissant pas cette condition *essentielle* d'être facilement dissociables, telle la combinaison acide trichloracétique-benzaldéhyde, ou bien des combinaisons trop lâches, comme celles dont l'existence ressort uniquement de l'examen des courbes de solidification Dans ce dernier cas, l'affinité du catalyseur pour le corps autoxydable est beaucoup trop faible pour qu'on puisse observer des actions de quelque efficacité aux grandes dilutions où il doit agir A nos yeux, ce qui doit intervenir, ce qu'il serait intéressant, mais malheureusement très difficile, de mettre expérimentalement en évidence, c'est l'union du catalyseur non pas avec la masse moyenne des molécules du corps autoxydable (union qui est même préjudiciable, puisque les molécules du catalyseur ainsi engagées en complexe stable sont perdues pour la catalyse), mais l'union avec les molécules actives. En d'autres termes, l'antioxygène idéal serait celui qui, dépourvu de toute affinité pour la masse moyenne des molécules du corps autoxydable, aurait, au contraire, un grand pouvoir d'attraction pour les molécules actives autoxydables. Il ne faut donc pas être surpris si Taylor n'a pu découvrir qu'un rapport assez incertain entre le pouvoir antioxygène d'un corps et la tendance de ce corps à former des combinaisons

(1) *Journal of Physical Chemistry*, t. 28, 1924, p. 145-148.

moléculaires avec la moyenne des molécules d'aldéhyde benzoïque.

Christiansen (1) a critiqué la théorie de Taylor. Reprenant la comparaison entre le catalyseur et le gardien de déments, il soutient qu'elle est inexacte, parce que, d'après lui, elle suppose les molécules du corps inhibiteur douées d'*intelligence*, qui leur permettrait de s'unir justement à celles des molécules qui leur paraîtraient prêtes à réagir.

Nous ne pouvons pas nous associer à l'auteur danois dans cette remarque. L'intelligence qu'il refuse aux molécules, elles l'ont, quoi qu'il en pense, tout au moins s'il est permis de considérer comme telle l'aptitude d'une molécule à choisir un réactif entre plusieurs autres. Cette intelligence propre aux molécules s'appelle l'*affinité*. Versons, par exemple, un peu d'une solution de sulfocyanate alcalin dans une liqueur contenant une grande quantité de sels divers et une très petite quantité d'un sel ferrique : les molécules de ce dernier seront discernées sans difficulté, au milieu de toutes les autres, par celles du sulfocyanate, qui s'y combineront immédiatement, comme en témoignera la coloration rouge produite.

Nous n'avons donc pas le droit de dénier à une molécule la faculté de trier, parmi un lot d'autres molécules, celle qu'elle leur préfère. Ainsi, nous n'éprouvons *a priori* aucune difficulté à admettre que l'hydroquinone, par exemple, *imitant d'ailleurs en cela l'oxygène lui-même*, puisse se combiner aux molécules actives d'aldéhyde benzoïque à l'exclusion des autres, et, à cet effet, les trouver d'abord, les capter ensuite au milieu de la masse des molécules inertes de l'aldéhyde, tout comme le sulfocyanate a su trouver et capter les molécules de sel ferrique au milieu de toutes les autres.

Condition générale que doit remplir toute théorie de catalyse antioxygène. — Nous irons même plus loin. Nous croyons qu'aucune théorie catalytique de l'action antioxygène ne peut échapper à la nécessité d'invoquer une attraction sélective, sinon exclusive, de la substance antioxygène, pour l'un au moins des termes actifs de la transformation (molécules *actives* de l'oxygène ou du corps autoxydable, ou bien premiers termes de leur union). On conçoit, en effet, qu'il sera difficile d'expliquer autrement l'action protectrice exercée par 1 molécule d'antioxygène sur 10 000 de corps

autoxydable. Il est tout d'abord évident que cette protection ne serait pas possible si les 10 000 molécules à la fois étaient prêtes à réagir sur l'oxygène. Mais, de plus, il faut que, lorsque l'une d'elles est en voie de réaction, la molécule d'antioxygène puisse l'atteindre à coup sûr immédiatement et s'y combiner, avant que rien d'irréparable n'ait eu lieu (évolution du peroxyde vers les formes oxydées stables), afin que, par suite de cette union, la désactivation puisse s'ensuivre.

L'antioxygène n'a donc pas le droit d'hésiter entre les molécules actives et les autres, et moins encore de perdre du temps dans des unions stériles. Il faut que, comme un aimant fouillant un monceau de débris discerne et capte immédiatement, et à l'exclusion de toute autre, la parcelle de fer qui s'y trouve perdue, il faut que, pareillement, l'antioxygène découvre rapidement, pour s'y unir aussitôt, la molécule qui est sur le point de subir une transformation définitive. *Et ce résultat ne peut être obtenu que grâce à un pouvoir sélectif d'attraction très marqué C'est là une condition indispensable de l'effet antioxygène*

Nous pouvons déjà annoncer ici, en ce qui nous concerne, que, dans le mécanisme qui a notre préférence (*voir* p. 557), et qui paraît pouvoir s'appliquer à la plupart des cas, nous avons rempli cette condition en nous appuyant sur une attraction sélective de l'antioxygène, dont nous croyons d'ailleurs avoir donné des preuves expérimentales, pour l'un des termes actifs de l'autoxydation, ici le peroxyde primaire $A(O^2)$

Nous pensons, d'autre part, que pas plus, qu'aucune autre théorie, celle qu'a mise en avant Christiansen n'est affranchie de la même condition, hors de laquelle elle ne nous paraîtrait pas soutenable. Cette théorie, qui se rattache d'ailleurs, quoique indirectement, au type de mécanisme par désactivation, est basée sur une hypothèse qu'avait émise Bodenstein. L'auteur suppose que, dans une réaction en cours, les molécules qui en sont issues utilisent l'excédent d'énergie (par rapport au milieu) qui leur vient de la réaction même pour activer instantanément des molécules voisines, lesquelles réagissent aussitôt avec libération d'énergie; celles-ci activent d'autres molécules, et ainsi de suite (réactions enchaînées). Il admet que la rencontre avec une molécule de substance étrangère peut permettre de dissiper l'énergie des molé-

cules provenant de la réaction et, par conséquent, les empêcher d'activer d'autres molécules. La chaîne se trouve ainsi brisée, et les réactions successives qui devaient constituer les maillons ultérieurs de la chaîne ne s'effectuent pas.

Sous la réserve, faite ci-dessus, que cette manière de voir n'est admissible que si l'on suppose une attraction sélective de l'antioxygène pour l'un des termes actifs de la transformation, ici le produit de la réaction $A(O^2)$, il ne nous paraît pas impossible que, dans quelques cas, un semblable mécanisme puisse jouer, tout au moins partiellement.

Les mêmes observations s'appliquent également aux interprétations, proposées par Dhar, de l'effet retardateur produit, notamment, par l'arsénite de sodium agissant sur l'oxydation du sulfite, et qui serait due à la formation de complexes (1).

Nécessité d'une autre théorie. - Quel que soit l'intérêt des théories basées sur la désactivation pure et simple du corps autoxydable, nous ne pensons pas qu'elles puissent représenter, sauf peut-être dans quelques cas particuliers, le mécanisme de l'action antioxygène

Déjà *a priori* elles ont contre elles la grande variété tout à la fois des antioxygènes et des corps autoxydables : il faudrait admettre, en effet, que des réactifs aussi dissemblables que l'iodure de sodium, le soufre, l'hydroquinone, l'acide thiohydracrylique, etc., agissent sur une même substance, l'aldéhyde benzoïque, par exemple, en la modifiant de la même manière; et il faudrait admettre également que les substances d'une collection aussi variée que la suivante · aldéhyde benzoïque, acroléine, essence de térébenthine, sulfite de sodium, huile de lin, etc., subissent toutes des modifications identiques au contact d'un même réactif, l'éthylxanthogénamide, par exemple. On voit que les deux suppositions sont aussi peu vraisemblables l'une que l'autre (2).

---

(1) *Proc. Kœn. Acad Wetensch. Amsterdam*, t. 23, 1923, p. 1074; *Journal of Physical Chemistry*, t. 28, 1924, p. 949.

(2) Toutefois cette objection aurait moins de force contre la théorie basée sur la désactivation de l'oxygène, puisque, dans l'infinie variété des phénomènes d'autoxydation, nous trouvons toujours quelque chose qui reste identique à soi-même : l'oxygène.

La preuve expérimentale que les antioxygènes n'agissent pas en désactivant les corps autoxydables serait hautement désirable. Mais on se rendra compte des difficultés matérielles à surmonter si l'on songe qu'il s'agit de recherches sur des molécules très éphémères et en proportions toujours infinitésimales (sans doute de l'ordre du millionième, peut-être beaucoup plus faibles encore).

Nous avons eu cependant la bonne fortune de pouvoir, dans un cas particulier, grâce à un concours de circonstances favorables, rechercher directement si un corps autoxydable était désactivé par un antioxygène : ce cas heureux est celui de l'acroléine, à laquelle nous opposions l'hydroquinone [1]. Et nous sommes arrivés à la conclusion très nette que l'*action désactivante de l'hydroquinone vis-à-vis de l'acroléine, si elle existe, est très insuffisante pour expliquer l'action antioxygène*. A supposer qu'une telle cause intervienne, ce qui est possible, mais serait à démontrer, il y en a certainement une autre, et elle est même beaucoup plus importante.

On admettra d'ailleurs qu'il serait bien extraordinaire que, dans le cas que nous avons étudié, nous fussions juste tombés sur une exception. Mais, de toute manière, et c'est par là que nous en terminerons avec ces observations sur la désactivation pure et simple, comme on ne peut pas interpréter l'action antioxygène de l'hydroquinone sur l'acroléine par une désactivation de celle-ci, la nécessité d'une autre théorie s'impose. C'est à quoi nous allons nous appliquer dans le paragraphe suivant.

c. — Théorie générale de l'action antioxygène : processus de désactivation indirecte.

Dès le début de nos recherches sur les antioxygènes, nous nous étions préoccupés de pénétrer le mécanisme de l'action mystérieuse de ces corps. Et nous conçûmes de bonne heure la théorie suivante, qui nous a été un guide précieux dans l'orientation de nos travaux [2].

---

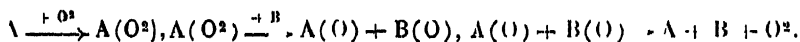
(1) Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 35, 1924, p. 1564, *voir* aussi : Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE, *Ibid*, p. 1572 et 1591.

(2) Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE, *C. R.*, t. 176, 1923, p. 624.

Nous avons pensé que les antioxygènes devaient agir en catalysant la réaction inverse de la formation du peroxyde $A(O^2)$, c'est-à-dire sa destruction. Outre qu'une telle réaction devait libérer de l'oxygène à partir d'oxygène combiné, il fallait, de plus, qu'elle fût à la fois très rapide et très complète (rappelons que nous avons observé que 1 molécule d'hydroquinone protège contre l'autoxydation 40 000 molécules d'acroléine), et nous avons immédiatement songé, par un rapprochement tout naturel, à la destruction mutuelle de corps peroxydés, réactions classiques qui libèrent de l'oxygène et qui sont totales et pratiquement instantanées.

Voici donc comment nous interprétons le mécanisme de l'action antioxygène :

Nous supposons que le peroxyde $A(O^2)$ oxyde l'antioxygène B avec formation du peroxyde $B(O)$, tandis qu'il se transforme luimême en un autre peroxyde $A(O)$. Les deux peroxydes $A(O)$ et $B(O)$, étant antagonistes, se détruisent mutuellement, comme le fait a été observé pour de nombreux peroxydes antagonistes, avec régénération des trois molécules A, B et (O^2) dans leur état primitif. Les trois équations ci-dessous résument l'idée que nous nous faisons de l'action antioxygène :

$$A \xrightarrow{+O^2} A(O^2), \quad A(O^2) \xrightarrow{+B} A(O) + B(O), \quad A(O) + B(O) \rightarrow A + B + O^2.$$

Nous n'écarterons d'ailleurs pas l'hypothèse d'une autoxydation directe de l'antioxygène; le cas échéant, nous aurions le cycle

$$A \xrightarrow{+O^2} A(O^2); \quad B \xrightarrow{+O^2} B(O^2); \quad A(O^2) + B(O^2) \rightarrow A + B + 2O^2.$$

Il importe de remarquer que, prenant A et O^2 à l'état de *molécules activées* au moment où les deux molécules se combinent, nous les rendons au mélange dans un état *désactivé*. Notre catalyse négative est donc, en réalité, une catalyse positive avec son effet normal, puisqu'elle favorise une chute de potentiel.

Ce mécanisme de désactivation *indirecte* se distingue essentiellement de celui, envisagé plus haut, de la désactivation, qui serait effectuée séparément, du corps autoxydable ou de l'oxygène. Dans ces deux désactivations, en effet, on considère comme se désactivant, sous la seule action directe de l'antioxygène, soit l'oxygène seul, soit le corps autoxydable seul. Pour l'acroléine pure, par exemple, la concentration en molécules actives diminuerait

par le simple contact de l'antioxygène; et il en serait de même pour l'oxygène. D'après notre théorie, au contraire, l'*acroléine ne peut être désactivée par les antioxygènes qu'en présence d'oxygène*, avec lequel elle doit d'abord se combiner; et, de même, l'antioxygène ne peut désactiver l'oxygène qu'en présence du corps autoxydable, avec lequel l'oxygène doit d'abord se combiner. Bref, nous désactivons, simultanément et par l'intermédiaire l'un de l'autre, l'oxygène et le corps autoxydable.

Cette théorie fait prévoir de multiples conséquences, dont un certain nombre ont été déjà trouvées en bon accord avec l'expérience. En voici quelques-unes [1] :

1° Quelque paradoxale que la chose puisse paraître, le pouvoir d'empêcher l'oxygène libre de réagir doit appartenir à des corps oxydables. Nous avons effectivement trouvé cette propriété chez plus de deux cents corps oxydables (phénols, dérivés minéraux et organiques de l'iode et du soufre, etc.). Particulièrement saisissant est le cas du sesquisulfure de phosphore $P^4 S^3$, dont l'oxydabilité est telle qu'elle lui vaut d'importantes applications pratiques (allumettes) : ce corps, opposé à l'aldéhyde benzoique à très faible dose ($\frac{1}{1000}$), se comporte comme un antioxygène remarquable

2° La propriété catalytique ne peut appartenir qu'à des corps oxydables. En fait, il n'existe, à notre connaissance, aucun corps antioxygène qui ne soit pas oxydable [2]

3° L'activité de la molécule antioxygène doit être localisée dans sa partie oxydable

Nous avons pu, effectivement, le démontrer dans le cas du soufre [3]. Ainsi, par exemple, le sulfure de méthyle $(CH^3)^2 S$ entrave l'autoxydation de l'aldéhyde benzoique; c'est ici l'atome de soufre, et non le groupement méthyle, qui constitue, vis-à-vis du système aldéhyde benzoique + oxygène, la partie oxydable de la molécule du catalyseur : en saturant, en effet, d'oxygène, cet atome de soufre (transformation en sulfone $(CH^3)^2 SO^2$), on sup-

---

[1] Nous parlerons plus loin d'une autre, très importante, qui a été également vérifiée par l'expérience : la parenté des catalyses inverses

[2] Indépendamment de nous, Mitra et Dhar (1922) ont fait la remarque que, dans le cas du sulfite de sodium et des sels stanneux, la réaction d'autoxydation n'était entravée que par des corps oxydables.

[3] Ch. MOUREU, Ch DUFRAISSE et P. LOTTE, *C. R.*, t. 180, 1925, p. 993

prime du même coup son activité, bien que la structure générale de la molécule et des autres groupements ne soit pas modifiée. Des observations analogues ont été faites pour d'autres composés sulfurés, et aussi pour des corps autoxydables autres que l'aldéhyde benzoïque.

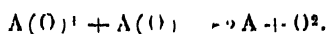
4° L'activité catalytique de B doit augmenter avec son oxydabilité.

Conformément à cette prévision, nous avons observé, par exemple, que les bromures sont, en général, beaucoup moins actifs que les iodures, et que les chlorures, comme aussi les fluorures, sont sensiblement inactifs [1] :

5° Tout corps oxydable doit pouvoir, *dans des conditions favorables*, jouer un rôle antioxygène Ce serait là une propriété générale de toute matière oxydable; les conditions favorables requises varieraient seules avec les divers corps.

En particulier, dans le cas de deux corps séparément autoxydables que l'on oppose l'un à l'autre, il est permis d'espérer que l'on pourra trouver des conditions pour lesquelles l'un jouera le rôle d'antioxygène vis-à-vis de l'autre.

On imagine même qu'un corps doit pouvoir être son propre antioxygène [2]. On peut alors supposer qu'il pourra, soit directement, soit après une évolution spontanée, donner naissance à deux peroxydes antagonistes :

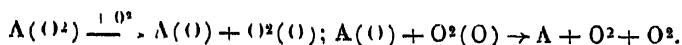
$$A(O)' + A(O)'' \rightarrow 2A + O^2.$$

L'oxygène lui-même, étant peroxydable (l'ozone O^3 n'est autre

---

[1] L'oxydabilité, que nous invoquons ici comme condition de l'activité catalytique, exige naturellement que B ait une certaine affinité pour l'oxygène Mais cela ne suffit pas. D'autres conditions doivent être remplies, qui dépendent à la fois de la nature du corps autoxydable auquel B est opposé et des circonstances extérieures (température, etc.). Elles nous échappent pour le moment, comme nous échappent aussi celles de l'autoxydation elle-même. Toutefois, on peut avoir, à ce sujet, des indications intéressantes dans quelques cas, tel celui du sulfure de méthyle opposé à l'aldéhyde benzoïque rapporté ci-dessus (en 3°), où nous avons vu l'atome de soufre seul présenter une oxydabilité appropriée, bien que les divers atomes ou groupements de la molécule aient une grande affinité pour l'oxygène.

[2] Cette prévision et la suivante sont illustrées par une analyse très subtile qu'a faite Delépine des autoxydations de composés sulfurés ainsi que de l'autoxydation du phosphore.

qu'un peroxyde d'oxygène O^2 [O]), doit pouvoir, dans certains cas, fonctionner comme antioxygène B On aura :

$$A(O^2) \xrightarrow{+O^2} A(O) + O^2(O); \quad A(O) + O^2(O) \rightarrow A + O^2 + O^2.$$

L'exemple de l'autoxydation du phosphore est à cet égard particulièrement saisissant. On sait qu'elle est empêchée par une concentration trop grande d'oxygène. A nos yeux, l'oxygène joue le rôle d'antioxygène, conformément à l'équation générale ci-dessus. Rappelons, d'ailleurs, à ce propos, le fait bien connu qu'on a mis en évidence une peroxydation de l'oxygène pendant l'autoxydation du phosphore en démontrant la formation d'ozone (¹).

On voit, *en résumé*, que notre théorie générale de l'action antioxygène concorde, d'une manière satisfaisante, avec les observations expérimentales.

Nous avons pu, à sa lumière, non seulement expliquer tous les faits déjà connus, mais, en outre, en prévoir une multitude d'autres qui, sans elle, eussent été absolument inattendus. On nous permettra de souligner le fait qu'elle nous a permis de passer, sans transition, des phénols à des catégories d'antioxygènes d'une nature essentiellement différente, comme des dérivés, minéraux ou organiques, de l'iode et du soufre

Nous estimons, en outre, qu'elle pourra rendre aisément compte de nombreux faits encore mystérieux. Nous avons déjà pu, dans des cas divers, proposer une interprétation rationnelle

Voici, par exemple, celui de l'autoxydation du sulfite de sodium, en présence de différents sels, qui a fait l'objet d'études spéciales (Jorissen, Dhar, etc). On constate que la vitesse d'oxydation de ses solutions à l'air est diminuée par la présence, entre autres sels, d'arsénite. D'après les données même du problème, le corps autoxydable A est ici le sulfite et le catalyseur B l'arsénite. Nous admettons que ce dernier agit comme antioxygène : d'où le retard à l'oxydation du sulfite. Voici le schéma du mécanisme de cette

(¹). Cette peroxydation de l'oxygène pourrait bien être, dans les oxydations par l'oxygène libre, plus fréquente qu'il ne paraît. Il semble même se former de l'ozone pendant les combustions vives (Wartenberg).

catalyse négative :

I. — Sulfite $\xrightarrow{+O^2}$ Sulfite(O^2);
II. — Sulfite (O^2) $\xrightarrow{+\text{Arsénite}}$ Sulfite (O) + Arsénite (O);
III. — Sulfite (O) + Arsénite (O) $\rightarrow$ Sulfite + Arsénite + O^2.

Voilà donc le retard expliqué par un cycle de trois réactions chimiques [1].

Nous rappellerons également, dans le même ordre d'idées, que nous avons proposé dernièrement une interprétation nouvelle, qui semble rationnelle, du soi-disant empoisonnement des catalyseurs d'oxydation [2].

Bien d'autres conséquences sont d'ailleurs à prévoir. Elles sont en cours d'expérimentation.

II. — Deuxième partie du phénomène de l'autoxydation Évolution du peroxyde A(O^2) vers des molécules stables

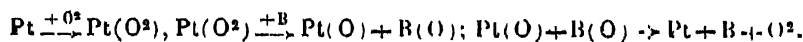
A. — Catalyse de la transformation A (O^2) $\rightarrow$ oxydes stables.

On ne peut guère envisager ici qu'une accélération de l'évolution du peroxyde A(O^2). On précipite les réactions, et l'effet est analogue à celui qui serait produit par une pompe aspi-

---

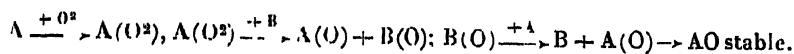
[1] Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, t. 43, 1924, p. 645.

[2] Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *J. of. chem. Soc.*, t. 127, 1925, p. 1, On sait que la présence de petites quantités de certains gaz ou vapeurs (éthylène, oxyde de carbone, hydrogène sulfuré, etc.) empêche la mousse de platine de provoquer à froid la combinaison violente de l'hydrogène et de l'oxygène. Nous admettons que la catalyse de l'oxydation de l'hydrogène au contact du platine se produit grâce à la formation d'un oxyde instable Pt (O^2). Le gaz empêchant jouerait vis-à-vis de cette oxydation transitoire du platine le rôle d'antioxygène, tout comme l'hydroquinone joue le rôle d'antioxygène vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, par exemple, en s'opposant à la fixation d'oxygène libre par ce corps. On aurait :

$$\text{Pt} \xrightarrow{+O^2} \text{Pt}(O^2), \quad \text{Pt}(O^2) \xrightarrow{+B} \text{Pt}(O) + B(O); \quad \text{Pt}(O) + B(O) \rightarrow \text{Pt} + B + O^2.$$

L'oxyde de platine étant détruit catalytiquement au fur et à mesure de sa formation, le platine se trouve ainsi privé de son pouvoir d'oxydation.

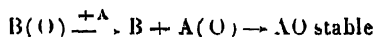
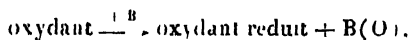
rante dans la branche descendante du siphon. En fait, si l'on diminue à tout instant les concentrations que peuvent présenter les différentes formes issues de l'évolution du peroxyde, on éloigne de plus en plus ces formes de l'équilibre initial $A + O^2 \rightleftarrows A(O^2)$, et, par conséquent, on accélère la transformation.

Quel est le mécanisme du phénomène ? Nous admettons la série suivante :

$$A \xrightarrow{+O^2} A(O^2),\ A(O^2) \xrightarrow{+B} A(O) + B(O);\ B(O) \xrightarrow{+A} B + A(O) \longrightarrow AO \text{ stable.}$$

Chaque molécule du peroxyde B (O), noyée dans une masse de molécules A, réagit au fur et à mesure de sa formation sur l'une d'elles, en lui cédant tout son oxygène actif, et B revient à son état primitif; B peut de nouveau subir la peroxydation au contact de A (O^2), et le cycle recommence, ce qui est proprement la définition même du rôle de B comme catalyseur.

C'est ainsi que doivent s'expliquer, à nos yeux, les accélérations de beaucoup d'autoxydations. Nous citerons, entre autres, les nombreuses catalyses que nous avons observées où des dérivés de l'iode, tel l'iodhydrate de méthylamine, et du soufre, tel le thiophénol, accéléraient l'autoxydation de substances très diverses, par exemple, le styrolène (1).

On voit que ce mécanisme est analogue à celui qui est précisément admis d'ordinaire pour interpréter la catalyse d'oxydation par l'oxygène combiné (Engler, Job, Bertrand, etc.), et où le cycle est le suivant :

$$\text{oxydant} \xrightarrow{+B} \text{oxydant réduit} + B(O),$$
$$B(O) \xrightarrow{+A} B + A(O) \longrightarrow AO \text{ stable}$$

Les deux catalyses inverses.

Ainsi donc, si à la masse d'un corps autoxydable A nous ajoutons une petite quantité d'un corps doué d'une certaine oxydabilité B et, par conséquent, susceptible de réagir sur $A(O^2)$ pour lui soustraire de l'oxygène actif en donnant, à côté de A(O), un peroxyde B(O), nous avons vu que deux phénomènes peuvent se produire : ou bien B(O) réagit sur A(O),

(1) *C. R.*, t. 176, 1923, p. 797, t. 178, 1924, p. 824 et 1862; t. 179, 1924, p. 237.

avec réduction mutuelle des deux peroxydes, ou bien B (O) se laisse attaquer par A. B (O) se trouve donc sollicité vers deux réactions bien distinctes, où il agira, soit sur A (O), soit sur A. On observera un ralentissement de l'autoxydation de A si c'est la première qui se produit et une accélération si c'est la seconde.

On voit quelle étroite parenté relie les deux catalyses inverses. Et l'on a même l'intuition que l'évolution du système, une fois B(O) formé, doit être comme indécise, comme hésitante, ce que l'on se représente, du point de vue énergétique, en considérant la partie supérieure du siphon, d'où la catalyse pourra aisément, selon les circonstances, s'effectuer dans un sens plutôt que dans l'autre, c'est-à-dire d'où B pourra devenir un ralentisseur ou un accélérateur de l'autoxydation, suivant la tendance qu'aura le peroxyde B (O) à réagir de préférence sur A (O) ou sur A.

Quant au sens de la catalyse, il est réglé par les probabilités propres à chacune des deux réactions de B (O). Or, ces deux réactions ont l'une et l'autre des chances sérieuses de se produire. La réaction sur A (O) (action antioxygène) a pour elle, d'après les analogies connues, sa rapidité [1], laquelle, d'ailleurs, doit être ici d'autant plus grande que les deux molécules antagonistes, étant issues de la même réaction et, par conséquent, se trouvant en contact étroit dès leur naissance, ne perdent aucun temps à se rechercher et à se joindre dans le mélange réagissant. D'un autre côté, la réaction sur A (action prooxygène) possède en sa faveur le bénéfice de la concentration : il est évident que si les circonstances sont telles que B (O) se sépare de A (O), ne fût-ce qu'un instant, avant de réagir, ses chances de réagir sur A deviennent prépondérantes, puisque B (O) se trouvera immédiatement noyé dans une masse de molécules réductrices A.

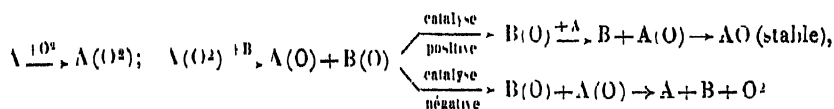
On voit ainsi qu'il pourra suffire, souvent, de bien peu de chose, pour déterminer le sens de la catalyse. Il est d'ailleurs à présumer que les deux réactions pourront s'effectuer en même temps dans le même milieu, le taux de chacune devant varier suivant sa ten-

---

(1) On sait même qu'on utilise les réactions de cette sorte, en raison de leur netteté, pour des dosages de peroxydes à formes évoluées (permanganates, eau oxygénée, etc.) et, par conséquent, moins réactives que celles qui sont envisagées ici.

dance propre à se produire, et alors le sens apparent de la catalyse (accélération ou ralentissement) sera déterminé par celui de l'effet global, c'est-à-dire par la somme algébrique des effets des deux catalyses inverses.

Voici le schéma général des transformations possibles :

$$A \xrightarrow{+O^2} A(O^2); \quad A(O^2) \xrightarrow{+B} A(O)+B(O) \begin{cases} \xrightarrow[\text{positive}]{\text{catalyse}} B(O) \xrightarrow{+A} B+A(O) \rightarrow AO \text{ (stable)}, \\ \xrightarrow[\text{négative}]{\text{catalyse}} B(O)+A(O) \rightarrow A+B+O^2 \end{cases}$$

On se rend compte, d'après tout ce que nous venons de dire, combien il sera difficile de prévoir le sens de l'effet produit par cette véritable « impureté » oxydable qu'est le catalyseur B : une accélération de l'autoxydation, aussi bien qu'un ralentissement, peuvent être le résultat de sa présence. Le même catalyseur doit pouvoir fonctionner, suivant les matières autoxydables auxquelles il est opposé, comme prooxygène (catalyse positive) ou comme antioxygène (catalyse négative) Il pourra même arriver que le même catalyseur, opposé à la même matière autoxydable, se comporte, suivant les conditions de l'expérience, soit comme antioxygène, soit comme prooxygène, et l'on doit s'attendre, dans cet ordre d'idées, à ce que de faibles variations dans les conditions puissent inverser l'action catalytique (1).

Ces conséquences de notre théorie ont un caractère assez inattendu, qui peut même heurter des idées ayant cours en matière de catalyse, mais elles se présentent comme une déduction logique, inéluctable, de notre raisonnement. Leur démonstration expérimentale a donc une grande importance pour la valeur de la théorie elle-même. En fait, nos nombreuses expériences sont en plein accord avec les prévisions Nous en rappellerons ici quelques-unes.

---

(1) De sorte que, chose qui aurait pu paraître très curieuse, le sens de la catalyse, pour un corps donné, sera déterminé ici, non par la nature du catalyseur, mais par des conditions de milieu. La nature de ces conditions déterminantes nous échappe pour le moment Nous avons cependant quelques raisons de penser à des mouvements de charges électriques, qui pourraient être plus ou moins analogues à ceux qui se produisent dans les réactions entre ions.

Action inverse d'un catalyseur vis-à-vis de corps autoxydables différents. — L'iodhydrate de méthylamine, qui se comporte comme un antioxygène très actif vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, est prooxygène vis-à-vis du styrolène.

De même l'iode, antioxygène très actif vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, est prooxygène vis-à-vis du styrolène.

L'iodoforme, également prooxygène vis-à-vis du styrolène, est antioxygène vis-à-vis du furfurol.

Le thiophénol, antioxygène quand on l'oppose à l'aldéhyde benzoïque, est prooxygène quand on l'oppose à l'essence de térébenthine. Le sesquisulfure de phosphore, antioxygène vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, est prooxygène vis-à-vis de l'huile de lin.

Nous pourrions multiplier les exemples.

Inversion de l'action d'un catalyseur vis-à-vis d'un même corps autoxydable. — L'iode, opposé à l'acroléine, en ralentit l'oxydation dans une première phase, et il l'accélère ensuite. Il faut noter que la seconde phase est précédée de la décoloration de la liqueur, ce qui indique que le milieu s'est modifié. Sans doute le catalyseur (l'iode) s'est-il engagé dans quelque combinaison; et il est assez surprenant que celle-ci se montre prooxygène, attendu que les composés iodés sont généralement antioxygènes vis-à-vis de l'acroléine. Il faut croire que les conditions du milieu ne se prêtent pas à la propriété antioxygène de la nouvelle combinaison; elles déclenchent alors une action prooxygène.

Des observations analogues ont été faites, encore dans le cas de l'acroléine, pour un certain nombre de composés iodés. On observe alors une coloration de la liqueur pendant la phase antioxygène, puis une décoloration, qui annonce la phase prooxygène.

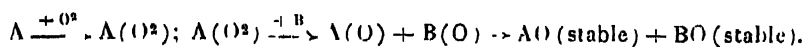
L'influence de ces variations du milieu, sous le rapport de l'inversion du sens catalytique, apparaît encore nettement dans l'exemple suivant : l'éthylxanthogénamide ralentit l'autoxydation d'une solution aqueuse de sulfite neutre de sodium au dixième quand elle est légèrement alcaline, et elle l'accélère, au contraire, si la même liqueur est légèrement acide.

Usure du catalyseur.

Nous n'avons pas à traiter ici, où nous ne nous occupons que

de catalyse, des modalités du phénomène non catalytique connu sous le nom de réaction couplée, et que nous avons envisagé dans nos considérations générales (Chap. I). Toutefois nous devons examiner, en raison de ses relations avec les catalyses dont il a été parlé, un cas particulier, qui est en relation avec l'usure du catalyseur.

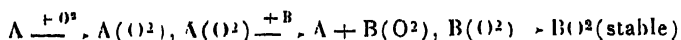
On peut imaginer que B (O), qui résulte de l'action du catalyseur B sur A (O²) avec formation simultanée de A (O), évolue vers BO (stable) avant de réagir sur A (O) (catalyse négative) ou sur A (catalyse positive), suivant :

$$A \xrightarrow{+O^2} A(O^2);\quad A(O^2) \xrightarrow{+B} A(O) + B(O) \rightarrow AO\,(\text{stable}) + BO\,(\text{stable}).$$

On voit que cette évolution, cette réaction parasite, revient à une destruction du catalyseur, dont la fraction correspondante se trouve ainsi irrémédiablement perdue pour la catalyse.

C'est de la sorte que nous interprétons, d'une manière générale, l'usure du catalyseur généralement constatée dans les phénomènes catalytiques d'autoxydation, et aussi bien, d'ailleurs, pour la catalyse négative que pour la catalyse positive.

B. — Oxydation catalytique par autoxydation préalable.

a Nombre de substances, pratiquement inoxydables à l'oxygène libre, s'oxydent en présence d'un catalyseur approprié Celui-ci s'autoxyde d'abord, il cède ensuite à la substance l'oxygène qu'il a fixé en se régénérant dans son état primitif, et le cycle recommence, pour se poursuivre indéfiniment. Rappelons le schéma énéral :

$$A \xrightarrow{+O^2} A(O^2),\quad A(O^2) \xrightarrow{+B} A + B(O^2),\quad B(O^2) \rightarrow BO^2\,(\text{stable})$$

Un exemple, d'une grande netteté, de ce genre de catalyse, nous est fourni par le cas, découvert par Job et déjà cité (Chap. I), de l'oxydation du glucose par l'oxygène libre en présence des sels de cérium. Une solution de glucose (qui est ici l'accepteur B), additionnée d'une trace de sel céreux (qui est ici l'autoxydateur-catalyseur A), s'oxyde à l'air suivant le mode que nous venons d'exposer.

b. Dans d'autres cas, où l'on observe également une oxydation catalytique en présence d'une matière étrangère, les conclusions quant au mécanisme sont moins nettes. On peut hésiter entre le précédent et un autre, tout différent, qui a été envisagé précédem-

ment (formation, avec le catalyseur, d'une combinaison plus facilement autoxydable, tel le cas du pyrogallol en présence de potasse). Cependant, par raison d'analogie, nous admettrons, adoptant du reste en cela l'interprétation des auteurs, que le type ci-dessus de catalyse oxydante (autoxydation préalable du catalyseur) est bien réalisé dans la plupart des phénomènes de ce genre, comme dans l'oxydation de l'hydroquinone et du pyrogallol sous l'influence de petites doses de sels manganeux ou sous celle de la laccase, ferment soluble contenant du manganèse (Bertrand, 1897).

La catalyse d'autoxydation en Biologie

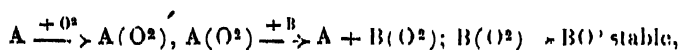
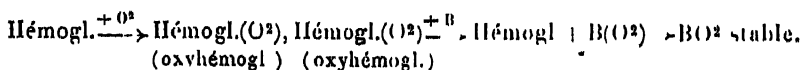
Le phénomène de l'autoxydation, tel qu'il est envisagé dans ce rapport, présente, du point de vue de la Biologie, une grande importance dans toutes ses parties.

L'une d'elles, toutefois, a attiré plus particulièrement l'attention des expérimentateurs, et c'est justement l'oxydation catalytique par autoxydation dont nous nous occupons en ce moment.

a. Nous venons de rappeler les propriétés de la laccase, l'une des plus importantes dans la grande catégorie des oxydases, qui ont fait l'objet de nombreux et très intéressants travaux. Mais ces agents catalytiques ne sont pas, il s'en faut de beaucoup, les seuls catalyseurs d'oxydation qu'utilisent les êtres vivants. Ils ne paraissent même pas jouer le rôle principal dans l'ensemble des phénomènes d'oxydation biologique. On sait, en particulier, la fonction essentielle de l'hémoglobine comme porteur d'oxygène chez les animaux supérieurs. Cette oxydation, où l'hémoglobine est l'agent catalytique, peut être donnée comme type répondant au schéma général de la catalyse d'oxydation par autoxydation :

$$\mathrm{A} \xrightarrow{+\mathrm{O}^2} \mathrm{A(O^2)}, \quad \mathrm{A(O^2)} \xrightarrow{+\mathrm{B}} \mathrm{A} + \mathrm{B(O^2)}; \quad \mathrm{B(O^2)} \rightarrow \mathrm{BO^2}\ \text{stable},$$

soit :

$$\underset{}{\text{Hémogl.}} \xrightarrow{+\mathrm{O}^2} \underset{\text{(oxyhémogl.)}}{\text{Hémogl.}(\mathrm{O}^2)}, \quad \underset{\text{(oxyhémogl.)}}{\text{Hémogl.}(\mathrm{O}^2)} \xrightarrow{+\mathrm{B}} \text{Hémogl.} + \mathrm{B(O^2)} \rightarrow \mathrm{BO^2}\ \text{stable}.$$

Remarquons ici que l'oxyhémoglobine peut, jusqu'à un certain point, donner une idée de notre conception théorique du peroxyde primaire A (O^2) (*voir* notre Chapitre I), car elle possède tout au moins l'une des propriétés que nous avions dû supposer à ce

peroxyde : la facilité de dissociation. Mais il est de toute évidence qu'ici le complément critique requis par les deux molécules (hémoglobine et oxygène) pour s'unir doit être singulièrement faible [1], puisque la combinaison est très rapide et pratiquement totale, ce qui suppose, en outre, que les conditions de structure sont particulièrement favorables à la fixation d'oxygène par l'hémoglobine.

b. Un mécanisme qui offre une certaine analogie avec le mécanisme d'autoxydation catalytique précédent est celui qu'a conçu Hopkins pour interpréter les récentes et belles recherches qu'il a exécutées (avec différents élèves) sur le glutathion [2].

Hopkins suppose que ce principe sulfuré, dont il a démontré l'existence générale dans les tissus animaux, peut exister sous deux formes · l'une oxydée, R — S — S — R, et l'autre réduite, R — SH [3]. Le glutathion agirait comme agent catalytique d'oxydation, mais à la différence de l'hémoglobine qu'au lieu d'être transporteur d'oxygène, il serait transporteur d'hydrogène. Le transport d'hydrogène s'effectuant du corps oxydable vers l'oxygène moléculaire, le résultat revient ainsi à une oxydation du corps oxydable.

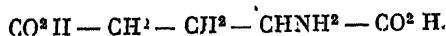
---

(1) Cette constatation indique qu'ici la branche ascendante du siphon est très courte. Il suit de là que, d'après notre raisonnement sur l'action antioxygène, il doit être extrêmement difficile, sinon impossible, d'exercer une semblable action sur l'autoxydation de l'hémoglobine. En fait, nous n'avons pas réussi, malgré de nombreux essais, à empêcher par la mise en œuvre de divers phénols l'hémoglobine de s'autoxyder (Moureu et Dufraisse, *C. R.*, t. 174, 1922, p. 258). En revanche, nous admettons comme possible, d'après un raisonnement analogue à celui que nous avons fait pour la formation de $A(O^2)$, une action antioxygène sur la formation de $B(O^2)$, ce qui revient à dire qu'à nos yeux une action antioxygène, qui ne se produit pas dans le premier stade (formation d'oxyhémoglobine), peut avoir lieu dans les stades ultérieurs.

(2) *Conférence à l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée*, Cambridge, 1923.

(3) Le glutathion est un dipeptide résultant de l'union de la cystine

$CO^2H — CHNH^2 — CH^2 — S — S — CH^2 — CHNH^2 — CO^2H$ ou de la cystéine $CO^2H — CHNH^2 — CH^2SH$, avec l'acide glutamique

$$CO^2H — CH^2 — CH^2 — CHNH^2 — CO^2H.$$

Il n'y aurait pas lieu d'envisager ici cette théorie si nous n'étions convaincus qu'il doit, au cours des réactions, se former des peroxydes, et que ceux-ci doivent y jouer un rôle de premier plan. Nous allons étudier attentivement ce problème, en raison, d'une part, de son importance biologique, et, d'autre part, de l'intérêt que nous voyons à faire rentrer les faits constatés dans le cadre général des phénomènes d'autoxydation. Nous y serions d'ailleurs conduits, en outre, par les analogies que présentent certaines observations de Hopkins, et aussi de Meyerhof, avec celles que nous avons faites nous-mêmes concernant l'action des composés sulfurés sur l'autoxydation de différentes substances.

Hopkins fait reposer le mécanisme de l'action catalytique du glutathion sur le passage de la forme thiol (— SH) à la forme disulfure (— S —S —), ce qui revient à une oxydation, et sur le passage inverse de la forme disulfure à la forme thiol, ce qui est une hydrogénation. Nous pensons que cette double réaction n'a, pour le phénomène catalytique, qu'une importance secondaire, et que chacune des deux formes du glutathion(— SH et — S S - -) est susceptible,pour son propre compte et indépendamment de l'autre, d'exercer une action catalytique, les deux actions pouvant d'ailleurs être d'intensités très différentes et même de signes différents.

Cette opinion peut déjà s'appuyer sur les expériences mêmes invoquées par Hopkins, à savoir, que l'autoxydation des acides gras non saturés, tels que l'acide linoléique, est catalysée positivement par la forme thiol, tandis que la forme disulfure est sans action et reste inaltérée. Ici, manifestement, il ne peut s'agir d'une déshydrogénation, car si la forme thiol (—SH) passait dans une première phase, sous l'action de l'oxygène moléculaire, à la forme disulfure (—S—S—), comme le comporterait le mécanisme de Hopkins, le catalyseur resterait immobilisé à cet état, sous lequel il n'exerce pas d'action catalytique, et dont il ne pourrait plus se dégager.

De notre côté, au cours des recherches que nous avons faites sur les propriétés catalytiques, vis-à-vis de l'autoxydation, de nombreux composés sulfurés, nous avons eu l'occasion, en particulier, d'étudier des catalyseurs présentant entre eux les mêmes relations que les deux formes, réduite et oxydée, du glutathion [1].

---

[1] MOUREU, DUFRAISSE et BADOCHE, *C. R.*, t. 179, 1924, p. 237.

Bornons-nous à rappeler ici nos essais sur le mercaptan C^2H^5SH et son disulfure $C^2H^5-S-S-C^2H^5$, et ceux sur le thiophénol C^6H^5SH et son disulfure $C^6H^5-S-S-C^6H^5$, composés que nous opposions à l'acroléine. Chaque couple présente, comme on le voit, une grande analogie avec le couple des deux formes du glutathion. Nous avons observé que les deux composés du premier couple (le mercaptan et son disulfure) catalysent négativement l'autoxydation de l'acroléine; au contraire, dans le second couple, tandis que le thiophénol agit aussi comme catalyseur négatif, le disulfure correspondant se montre sensiblement sans action. Les actions catalytiques de ces corps apparaissent donc comme indépendantes les unes des autres, et, par conséquent, elles ne doivent pas se produire par des passages d'une forme réduite à une forme oxydée ou par des passages inverses.

S'il n'en était pas ainsi, on devrait obtenir la même action catalytique quelle que fût celle des deux formes, oxydée ou réduite, dont on partirait. Or on constate déjà, pour le mercaptan et son disulfure, des différences nettes d'activité catalytique, et, dans le cas du thiophénol et de son disulfure, ces différences sont beaucoup plus apparentes, puisque l'un est très actif et l'autre presque inactif. Autre exemple L'autoxydation du sulfite de sodium en solution aqueuse est catalysée négativement par le thiophénol, mais pendant quelques jours seulement, au bout desquels l'activité du catalyseur a disparu. En examinant les choses de près, on s'aperçoit que le thiophénol a été converti progressivement en sa forme oxydée, le disulfure, qui se trouve être inactif. Il est donc bien clair, ici encore, que la catalyse n'est pas produite par l'aller et le retour d'une forme vers l'autre.

On pourrait objecter qu'il s'agit là de faits de catalyse négative, et non positive, comme dans les observations de Hopkins. A quoi nous répondons que nous avons établi que les deux catalyses inverses, positive et négative, sont très étroitement apparentées, et qu'elles doivent s'effectuer suivant des mécanismes très voisins D'ailleurs, les mêmes corps qui, dans les exemples ci-dessus, se comportent comme catalyseurs négatifs, peuvent, dans d'autres circonstances, agir comme catalyseurs positifs. C'est ainsi que le thiophénol accélère environ 60 fois l'autoxydation du styrolène.

Ce qui, par conséquent, dans ces catalyses, positives ou néga-

tives, joue le rôle essentiel, ce n'est point l'oxydabilité du groupe SH, mais, ainsi que du reste nous l'avons établi récemment ([1]), l'oxydabilité de l'atome de soufre.

Quant au fait, observé par Hopkins, qu'il y a dans les tissus transformation de la forme oxydée du glutathion en sa forme réduite, et, inversement, de celle-ci en celle-là, on ne doit le considérer que comme un phénomène accessoire et sans rapport avec la catalyse d'oxydation; de même que, dans l'action catalytique ci-dessus envisagée du thiophénol sur l'autoxydation du sulfite de sodium, la transformation du thiophénol en son disulfure ne peut être qu'une réaction parasite (usure du catalyseur).

Concluons. Chaque forme du glutathion exerce son action catalytique indépendamment de l'autre, les deux actions pouvant d'ailleurs, dans des circonstances déterminées, être inverses l'une de l'autre. Et il s'ensuit que la catalyse globale observée est la somme algébrique des deux catalyses individuelles.

Quel est alors le mécanisme des réactions observées par Hopkins? Nous pensons que les peroxydes de l'une et de l'autre formes doivent intervenir, suivant l'un des mécanismes que nous avons exposés. Mais nous ne sommes pas de l'avis de Meyerhof, que les composés sulfurés jouent généralement le rôle de l'autoxydateur (A). Par analogie avec nos expériences, nous sommes plutôt portés à croire que ces corps jouent, au contraire, le rôle de catalyseur (B), le rôle de A étant tenu par la substance des tissus vivants, laquelle, en l'absence du catalyseur, ne s'autoxyde qu'avec une extrême lenteur.

c. Des recherches exécutées en vue d'oxyder, dans des conditions rappelant celles des organismes, par Warburg, Meyerhof et, plus récemment, par Gompel, Mayer et Wurmser, ont abouti à de très intéressants résultats. C'est ainsi qu'un grand nombre de substances organiques peuvent être brûlées à la température ordinaire quand on les agite dans une atmosphère d'oxygène en présence de charbon. C'est le charbon qui, d'après nous, joue ici le rôle du corps A (autoxydateur-catalyseur) ([2]).

([1]) Moureu, Dufraisse et Lotte, *C. R.*, t. 180, 1925, p. 993.

([2]) Il est naturellement hors du cadre de ce rapport de rechercher si, dans ce cas, comme d'ailleurs dans celui des diastases, le rôle de catalyseur doit être attribué ou non au métal contenu dans la matière catalysante.

Catalyse de contact. — Nous ne pouvons songer à traiter à fond cette grande question, qui, même limitée à la partie qui nous intéresse ici, a fait l'objet de très nombreux et intéressants travaux et de différentes études d'ensemble (Sabatier et Senderens [1]), Bancroft [2]), Rideal [3]), Langmuir, Lewis, Bodenstein, etc.). On sait aussi toute l'importance de la catalyse de contact en Biologie, et il nous est également impossible de traiter le sujet à ce point de vue.

La catalyse de contact ne saurait nous intéresser ici qu'en tant qu'il peut s'y produire des phénomènes d'autoxydation. Nous pensons qu'il en est ainsi dans un certain nombre de cas, notamment dans celui de la catalyse par les métaux libres. Nous supposons, et par là nous faisons rentrer ce cas dans notre schéma général, que c'est encore ici le catalyseur qui s'autoxyde (rôle de A). On sait depuis longtemps, par exemple, que le *platine*, surtout à l'état divisé (mousse de platine, noir de platine, amiante platinée, platine colloïdal) est un catalyseur très actif dans une foule d'oxydations D'autres métaux de la famille du platine, et principalement le *palladium*, peuvent se comporter d'une manière analogue, et il en est de même de l'*or*, de l'*argent*, du *cuivre*

Nous avons la même manière de voir pour d'autres agents catalytiques, qui doivent à nos yeux jouer aussi le rôle de A. Le charbon, dont nous avons parlé plus haut (à propos de la catalyse d'autoxydation en Biologie), en est un exemple. Citons encore les mélanges d'oxydes, si bien étudiés en Amérique, qui ont la propriété d'oxyder à froid l'oxyde de carbone, telle l'*hopcalite*-I, dont les constituants sont des oxydes de manganèse, de cuivre, de cobalt et d'argent

On sait que le phénomène est souvent empêché par des traces de certaines substances (empoisonnement du catalyseur). C'est l'analogie que présente une semblable inhibition avec une action antioxygène qui nous a portés à prendre position dans la question [1]).

---

[1]) *Voir* SABATIER, *La Catalyse en Chimie organique.*

[2]) *Rapports du Comité de la Catalyse de contact* (avec ADKINS, BRAYS. CHAMBERS, FINK, KOHLER, LAMB, REID, TAYLOR).

[3]) *Conférence à l'Union Internationale de la Chimie*, Cambridge, 1923.

[1]) *Voir* plus haut (p. 562, note) notre théorie de l'empoisonnement du

Les principales transformations générales envisagées dans ce rapport peuvent être résumées dans le tableau suivant :

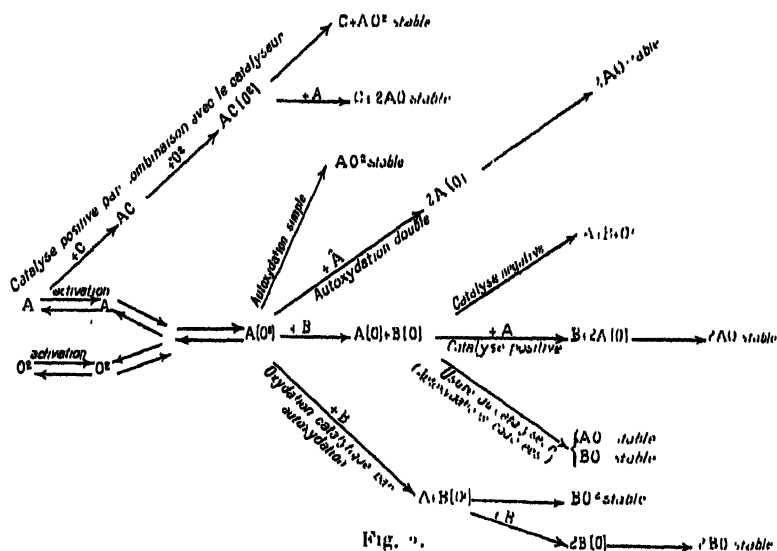



Fig. 2.

En principe, toutes ces transformations sont possibles. Par conséquent, on peut admettre qu'elles se font toutes simultanément. Et la prépondérance appartiendra à celles qui réunissent le plus de conditions de probabilité. Quant à l'allure générale du phénomène, elle sera déterminée par la somme algébrique de toutes les actions individuelles.

On voit par là combien compliqué peut être le phénomène de l'autoxydation; et encore notre tableau laisse-t-il dans l'ombre les termes intermédiaires de l'évolution des divers produits formés.

CHAPITRE III.

PHÉNOMÈNES ACCESSOIRES DE L'AUTOXYDATION

L'autoxydation, telle que nous venons de l'étudier dans ses principales modalités, est souvent accompagnée de phénomènes secondaires, qui paraissent étroitement apparentés à l'évolution des peroxydes que nous avons envisagés, ou dans lesquels ces

peroxydes interviennent directement. En raison de l'intérêt qu'ils offrent, du point de vue théorique, par les renseignements qu'ils peuvent apporter sur le mécanisme de l'autoxydation, et aussi eu égard à leur importance biologique, nous allons présenter quelques observations sur les phénomènes de luminescence et sur les phénomènes catalytiques de condensation (1).

I. — Luminescence.

On observe parfois, au cours des réactions, des émissions de lumière, qui ne sont pas dues à une grande élévation de la température du système ou à la production de flammes : c'est de la lumière froide. Mais il est des réactions pour lesquelles le phénomène est particulièrement fréquent · ce sont les autoxydations (2).

a. Les lois du phénomène sont encore fort mal connues (3). Toutefois, l'importance, pour l'apparition de la luminescence, de la nature des groupements atomiques, a été mise en évidence, d'une manière particulièrement nette, par Delépine. Cet auteur, qui a découvert la luminescence de divers composés sulfurés, a montré qu'elle était liée à la présence d'un atome de soufre doublement lié à un autre atome (carbone ou phosphore dans les cas étudiés), cette condition de structure, qui est nécessaire, n'étant d'ailleurs pas suffisante.

---

(1) Nous laisserons de côté, pour nous limiter, divers autres phénomènes, tels que le rancissement des corps gras

(2) Il se pourrait que, contrairement à l'opinion de certains, la chimie-luminescence fût assez rare en dehors de l'autoxydation si l'on écarte les cas douteux (triboluminescence possible, etc.) et ceux où une réaction d'autoxydation accessoire à la réaction principale peut être supposée Parmi les réactions où il y a certainement luminescence sans autoxydation, on doit d'ailleurs citer des oxydations, où, par conséquent, interviennent des peroxydes Par exemple, la réaction de la chloropicrine sur les composés organo-halogéno-magnésiens aromatiques (Wed kind), l'oxydation du formol par l'eau oxygénée en présence de pyrogallo , dégagent de la lumière, et la parenté de ces oxydations avec les autoxydations est manifeste.

(3) Trautz pensait avoir trouvé qu'il y avait proportionnalité entre l'intensité de la luminescence, d'une part, et la chaleur de réaction ou la température, d'autre part. Il a été démontré ultérieurement qu'une telle relation n'existait pas.

Dufford, Evans, etc., ont étudié très attentivement la luminescence des composés organo-halogéno-magnésiens, observée tout d'abord par Heczko, puis par Schmidlin et divers autres auteurs (Mœller, Dufford, Lifschitz, etc.). Dufford a établi que l'émission de lumière ne devait pas être attribuée à la vitesse de la réaction d'oxydation ni à l'énergie qu'elle dégage. Elle dépend essentiellement des conditions de structure. L'émission de lumière ne s'observe pas avec les composés à chaîne grasse saturée; et, pour qu'elle apparaisse chez les composés aromatiques, il faut que le résidu Mg X (X étant un atome halogène) soit fixé à un atome de carbone du noyau. Il semble que la condition de structure nécessaire soit qu'un atome de carbone doublement lié à un autre atome de carbone (liaison éthylénique) porte le résidu Mg X. Les conditions structurales, d'ailleurs, ont une grande influence sur l'intensité du phénomène, ainsi que sur la composition du spectre de luminescence.

En dehors des cas que nous venons de mentionner, beaucoup d'autres ont été signalés. Le plus anciennement connu, le cas classique, qui a donné lieu à un nombre considérable de travaux, est celui du phosphore. Rappelons encore la luminescence du soufre, de l'arsenic, du pyrogallol en liqueur alcaline, des aldéhydes en liqueur alcaline, etc.

b. Étant donné la multiplicité et la grande variété des oxydations, chez les êtres vivants, on ne doit pas s'étonner d'y rencontrer souvent la luminescence (bactéries, champignons, crustacés, insectes, etc.). Elle paraît y être produite dans la plupart des cas, sinon dans tous, par l'autoxydation de substances que l'on range sous le nom générique de *luciférine*, sous l'influence d'une diastase, dite *luciférase* (Dubois). L'oxyluciférine résultant de l'oxydation peut être réduite en luciférine, et le cycle recommence (Harvey).

c. Quelle peut être la raison de ces émissions de lumière ? On s'en rend assez bien compte en se reportant à l'idée générale que nous nous faisons de l'autoxydation. Le peroxyde primaire $A(O^2)$, ainsi que nous l'avons fait remarquer, renferme, par rapport aux produits finaux de l'évolution, un grand excès d'énergie potentielle. Si, généralement, l'énergie libérée se retrouve, tout au moins en grande partie, sous forme de chaleur, c'est-à-dire d'énergie cinétique, rien n'empêche de supposer qu'une partie plus ou moins no-

table ne soit apparue primitivement sous forme de rayonnement, visible ou invisible, lequel a été ensuite réabsorbé par le milieu (1). Nous avons vu, en effet, que la chute de potentiel devait se faire par degrés successifs. Et l'on conçoit alors que l'un ou l'autre de ces degrés puisse correspondre, purement et simplement, au passage d'électrons d'une orbite de stabilité à une autre, avec émission d'un quantum de lumière (2). Il doit donc y avoir, à un moment donné, des électrons qui se trouvent loin de leur position d'équilibre. Et ce qui le prouve bien, en dehors de l'émission de lumière, c'est le fait que certains électrons se trouvent tellement éloignés du centre de l'atome qu'ils peuvent être rejetés au dehors, comme cela s'observe, en particulier, dans l'autoxydation du phosphore, où l'on constate que l'air ambiant est ionisé (3).

II — Phénomènes de condensation.

Très souvent l'autoxydation est accompagnée de réactions de condensation, qui se caractérisent, en dehors d'une étude chimique, par des modifications apportées à l'apparence même de la matière : précipitations, colorations, épaississements, etc. La relation entre ces phénomènes et l'autoxydation avait pu être quelquefois nettement établie; nous rappellerons, entre autres, le remarquable travail de Chevreul (1856) sur l'épaississement et la siccativation de l'huile de lin.

a. Nous avons pu, pour un certain nombre de cas, fournir la preuve indirecte, mais très saisissante, que c'est bien l'autoxydation qui cause la condensation (4). Nous supprimions l'autoxy-

(1) C'est là l'opinion de Jean Perrin, qui attribue même au rayonnement, comme on sait, le rôle primordial dans les transformations chimiques.

(2) Il va sans dire que toute cause de ralentissement ou d'empêchement de l'autoxydation (action antioxygène) ralentira ou supprimera la luminescence. C'est ainsi, pour rappeler un cas bien connu, que les vapeurs d'essence de térébenthine (et de beaucoup d'autres substances) empêchent la luminescence du phosphore.

(3) L'ionisation de l'air ambiant dans des phénomènes d'oxyluminescence est un fait bien connu, mais il n'est toutefois pas général : c'est ainsi que Léon Bloch n'a pas pu la constater dans la luminescence du soufre.

(4) MOUREU et DUFRAISSE, *C. R.*, t. 174, 1922, p. 258.

dation, sans supprimer le contact avec l'oxygène, en ajoutant à la substance un antioxygène. La faible proportion de ce dernier (1/1000^{e} et même moins) faisait écarter toute idée d'une action chimique proprement dite, et d'ailleurs on a pu, dans plusieurs cas, le récupérer inaltéré après un certain temps d'action protectrice.

C'est ainsi que nous avons démontré, en l'empêchant par un peu de pyrocatéchine, que la coloration intense bien connue que prend le furfurol à l'air est due à une condensation par autoxydation.

On sait aussi que le styrolène se transforme lentement en une résine limpide et incolore, dite métastyrolène : nous conservons cet hydrocarbure avec toutes ses propriétés au moyen d'une trace d'hydroquinone. La même démonstration a été faite pour le spinacène par Chapmann.

En ce qui concerne l'huile de lin, Chevreul avait établi qu'en s'épaississant à l'air elle fixait de l'oxygène et qu'elle ne s'épaississait pas quand on la conservait dans le vide, donc à l'abri de l'oxygène. Nous avons fait la contre-épreuve des expériences de Chevreul, d'une part, en exposant l'huile de lin à l'air dans les conditions normales de l'épaississement, et, d'autre part, en l'empêchant de s'oxyder par l'addition d'un antioxygène, ce qui l'a du même coup empêchée de s'épaissir.

b. L'acroléine a fait de notre part l'objet d'études approfondies qui ont abouti à des résultats bien précis, dont nous avons pu tirer quelques conclusions très nettes :

1° La condensation de l'acroléine en résine insoluble (disacryle) à l'obscurité est due exclusivement à l'action de l'oxygène;

2° Cette action de l'oxygène est d'ordre catalytique. Le gaz agit à des doses extrêmement faibles : une proportion de $\frac{1}{1000}$ produit rapidement la transformation en disacryle, et l'on observe encore un effet catalytique appréciable à la dose de $\frac{1}{100000}$;

3° C'est l'oxygène combiné à l'acroléine qui détermine la transformation. Les observations suivantes le prouvent : α. Si l'on élimine par le vide les gaz qui peuvent s'être dissous dans l'acroléine ayant subi le contact de l'air et qu'on la maintienne ensuite dans le vide, la condensation progresse comme dans l'air :

ce n'est donc pas un gaz, donc pas l'oxygène libre, qui catalyse la transformation; et le contact de l'air a suffi à *inoculer*, en quelque sorte, un *virus* mortel à l'acroléine (1). Nous avons établi, d'ailleurs, que le catalyseur n'est pas une combinaison volatile de l'oxygène en distillant l'acroléine en cours de condensation : on constate qu'il reste dans le résidu. — β. Si nous laissons au libre contact de l'oxygène l'acroléine additionnée d'une petite quantité d'un antioxygène qui l'empêche de s'oxyder, la condensation n'a plus lieu : ce n'est donc pas l'oxygène libre qui catalyse la condensation, et, dès lors, ce ne peut être que de l'oxygène combiné. — Nous concluons de tous ces faits que l'agent catalytique de la condensation de l'acroléine en résine insoluble doit être un peroxyde.

c. On voit ainsi que les peroxydes peuvent être des catalyseurs de condensation des molécules les unes sur les autres. Et il est vraisemblable que beaucoup de polymérisations observées *in vitro* ont pour cause l'autoxydation préalable, qui passe inaperçue, d'une minime partie de la matière (2). Nous insistons sur le fait que l'élimination de l'oxygène autour d'une matière à son contact est insuffisante pour la protéger contre l'altération ultérieure; et si l'on observe que la matière s'altère après l'expulsion de l'oxygène, cela ne prouvera pas que la cause première de l'altération n'est pas l'oxygène (qui aura pu former un peroxyde catalyseur). Et nous tenons, en outre, à souligner également les difficultés expérimentales considérables qu'il faut vaincre pour réaliser des observations à l'abri de toute trace d'oxygène (provenant de l'air ambiant) et, en particulier, pour mettre en œuvre des

---

(1) Chose curieuse, alors que l'oxygène est nécessaire pour produire la transformation, elle n'a pas lieu si on l maintient en excès; et elle ne commence que si l'on élimine le gaz ou, tout au moins, si on ne le laisse pénétrer que lentement dans l'atmosphère au-dessus de l'acroléine (flacon incomplètement bouché). Nous avons donné de cette observation une interprétation basée sur la notion des *formes actives* (*Bull. Soc. chim.*, 4e série, t 31. 1922, p 1173).

(2) En dehors de nos recherches, nous rappellerons les intéressantes condensations qui ont été faites de l'isoprène sous l'action de différents peroxydes (peroxyde de benzoyle, peroxyde de baryum, etc.), en vue de l'obtention du caoutchouc artificiel. Et nous pensons que certains autres réactifs utilisés pour cette polymérisation doivent agir par les peroxydes dont ils sont souillés (sodium, par exemple).

réactifs non suspects d'être porteurs d'oxygène libre ou d'oxygène combiné sous forme de peroxyde.

Il importe de faire la remarque que toutes les condensations (épaississements, résinifications, etc.) ne sont pas nécessairement dues à l'autoxydation. C'est ainsi que, encore dans le cas de l'acroléine, nous avons pu mettre en évidence, avec une parfaite certitude, un processus de condensation (en résine soluble) qui n'est sûrement pas lié à l'autoxydation, et nous avons fait une constatation analogue pour l'aldéhyde phénylacétique. Il va sans dire que les antioxygènes sont sans action protectrice contre de semblables transformations.

Malgré cette restriction, les observations que l'on possède déjà sur le pouvoir condensant des produits d'autoxydation sont suffisantes, nous semble-t-il, pour qu'on puisse lui attribuer un rôle de premier plan dans les réactions de condensation en Biologie, où leur importance est si grande (hydrates de carbone et, d'une manière générale, les matières colloïdales).

DISCUSSION DU RAPPORT DE MM. MOUREU ET DUFRAISSE.

M. JOB. — Je désire demander à M. Moureu une précision sur un point. Dans la formation du peroxyde primaire $A(O^2)$, M. Moureu suppose que ce peroxyde conserve en grande partie l'énergie qui a été communiquée aux molécules A et O^2 pour les élever à l'état critique. Je ne crois pas cette hypothèse nécessaire. Il suffit simplement que le peroxyde $A(O^2)$ soit mobile, et il pourrait l'être aussi bien si le niveau énergétique de $A(O^2)$ était inférieur à celui du système $A + O^2$.

En ce qui concerne le mode d'action des antioxygènes, j'ai proposé une autre interprétation, que M. Moureu a bien voulu rappeler. L'oxygène étant le réactif commun à tous ces phénomènes, c'est sur lui que se porte l'influence de l'agent retardateur. Elle peut s'expliquer simplement en supposant que cet agent catalyse le retour de la forme active de l'oxygène à la forme banale inactive. Mais cette explication simple a été examinée longuement par MM. Moureu et Dufraisse, et s'ils lui ont préféré une théorie plus compliquée c'est sans doute parce qu'elle était pour eux plus suggestive. Et, en fait, elle les conduit très loin dans l'exploration expérimentale de ce curieux phénomène.

M. MOUREU — 1° La première observation de M. Job paraît se rapporter à l'ensemble de l'évolution du système $A + O^2$. Il est bien évident, comme le dit M. Job, que, pour interpréter les phénomènes observés dans cette évolution, il ne serait pas indispensable que le peroxyde primaire $A[O^2]$ conservât la plus grande partie de l'énergie d'activation de A et O^2 La seule raison qui nous l'a fait admettre est la nécessité où nous nous sommes trouvés d'interpréter correctement les phénomènes de catalyse négative d'oxydation Si, comme nous avons été conduits à le concevoir à la suite de nos expériences, c'est sur la combinaison $A[O^2]$ qu'agit l'antioxygène, il est impossible d'adopter cette manière de voir si la dissociation de $A[O^2]$ demande un

apport d'énergie, ce qui serait le cas si le niveau énergétique de A [O^2] était inférieur à celui de A + O^2; le phénomène ne pourrait pas alors être catalytique.

En somme, pour nous le problème se présente ainsi, sous la forme d'un véritable dilemme : ou bien nous devons admettre que le peroxyde primaire A [O^2] est à un niveau d'énergie plus élevé que le système A + O^2, ou bien nous devons rejeter notre interprétation de l'action antioxygène.

2° L'interprétation de l'action antioxygène proposée par M. Job (désactivation de l'oxygène par le catalyseur) est aussi séduisante que simple, et nous ne l'écartons pas systématiquement. Nous admettons que le mécanisme peut jouer dans certains cas, soit seul, soit, simultanément, avec un autre. Mais il ne nous paraît pas qu'il puisse être retenu comme base d'une théorie générale, pour les raisons suivantes :

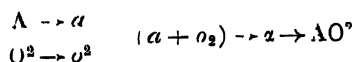
a. Nous avons établi une relation de cause à effet entre l'oxydabilité et la propriété catalytique, et nous avons même démontré que la propriété catalytique est localisée dans la partie oxydable de la molécule. Il nous paraît difficile, dans la manière de voir de M. Job, d'interpréter, sans hypothèse risquée, le mode d'action désactivante de ce groupement oxydable. Rationnellement, on devrait penser, ainsi qu'il a été exposé dans le rapport pour le cas parallèle de la désactivation du corps autoxydable, que la désactivation se produit par suite de l'union momentanée du catalyseur et de la molécule à désactiver, ici la molécule d'oxygène. Nous ne voyons pas comment cette combinaison pourrait se distinguer d'un peroxyde B [O^2] (B désignant le catalyseur). Il faudrait alors admettre que chaque fois qu'une molécule B aura donné B [O^2] (et ceci arrivera fréquemment si l'on veut expliquer la protection de A par un petit nombre de molécules de B opposées à un grand nombre de molécules de O^2), il faudrait admettre que, chaque fois, immanquablement, la dissociation de B [O^2] se produira sans intervention d'une action extérieure (sinon ce serait le retour à notre interprétation), sous peine de voir B rapidement mi hors de cause comme catalyseur. A vrai dire, la chose ne nous semble pas impossible, mais elle nous paraît difficile à admettre pour le cas général, si l'on tient compte de l'affinité de B pour l'oxygène, et surtout si l'on adopte les idées sur les peroxydes

primaires suggérées par M. Job dans sa première observation (*voir* 1°).

b. La très grande variété des catalyseurs nous paraît également s'opposer à ce que l'action antioxygène soit due à une désactivation de l'oxygène. Il faudrait admettre, en effet, que des réactifs aussi dissemblables que l'iodure de sodium, le soufre, l'hydroquinone, l'acide thiohydracrylique, etc., agissent sur un même corps, l'oxygène, en le modifiant de la même manière. Et cela est bien peu vraisemblable.

c. Une objection sérieuse nous paraît résider également dans la parenté des deux catalyses inverses. C'est le même oxygène que rencontre partout le catalyseur. Dès lors, comment concevoir, par exemple, que le sesquisulfure de phosphore P^4S^3 tantôt entrave l'action de l'oxygène (aldéhyde benzoïque), tantôt la favorise (styrolène). Une différence aussi radicale nous semblerait déjà imposer la nécessité d'une intervention active du corps autoxydable A dans le phénomène. Notre théorie repose précisément sur cette intervention.

M. PERRIN. — Il me semble, comme à M. Job, qu'il doit y avoir une explication générale des faits, si importants, établis par MM. Moureu et Dufraisse, et qu'il est donc raisonnable de chercher cette explication dans une action de l'antioxygène sur ce qui est commun à toutes les oxydations, c'est-à-dire sur l'oxygène. Alors, toujours comme à M. Job, il me semble que le plus simple est d'admettre que l'antioxygène diminue extrêmement la concentration de l'oxygène critique. Soit une oxydation $A + O \to AO$. Dans l'analyse que j'ai donnée, il faut la décomposer en réactions élémentaires (*voir* n° 19 de mon rapport) :

$$\begin{matrix} A \dashrightarrow a \\ O^2 \dashrightarrow o^2 \end{matrix} \qquad (a + o_2) \dashrightarrow \alpha \to AO^2$$

La vitesse d'oxydation est proportionnelle à la concentration γ, sur laquelle je n'ai rien à dire, et à la concentration γ en molécules critiques d'oxygène; celle-ci est de la forme

$$\gamma_{O^2} = m\, 0_{c_{O^2}},$$

γ_{O^2} désignant la concentration en oxygène ordinaire, m le coefficient de la vitesse d'activation de cet oxygène, laquelle ne sera

pas changée par addition de l'antioxygène, et θ la vie moyenne de l'oxygène critique; c'est cette vie moyenne qui serait très diminuée par addition de l'antioxygène (¹). Or j'ai constaté un tel abaissement de la vie moyenne, et c'est ce qui a expliqué l'abaissement du pouvoir fluorescent lorsque la concentration grandit. J'ai dû admettre qu'une molécule ordinaire catalyse par son approche la destruction d'une molécule critique, induction due à ce qu'il y a quelque chose d'isochrone entre les molécules ordinaires et critiques. Tout d'abord cela explique immédiatement comment l'oxygène lui-même peut agir comme antioxygène, son activité décroissant lorsque sa concentration grandit. Mais cela doit aussi pouvoir expliquer au moins certaines catalyses négatives. Si l'oxygène ordinaire et l'oxygène critique, isochrones entre eux, sont isochrones avec l'antioxygène, cette catalyse négative se produira selon le même mécanisme qui explique l'abaissement du pouvoir fluorescent et qui, j'en suis convaincu, joue un rôle important dans la Chimie en général. Dans cette façon de voir, l'antioxygène et l'oxygène auraient une bande d'absorption commune.

Un second mode d'action peut être envisagé, qui aurait également pour effet la diminution de concentration de l'oxygène critique. On pourrait admettre qu'à peine formée la molécule d'oxygène critique s'engage avec l'antioxygène dans une combinaison fugitive qui se décompose bientôt en restituant de l'oxygène ordinaire (mécanisme imaginé après)

M. Moureu. — M. Perrin reprend à son compte les intéressantes remarques de M. Job, et il leur donne une extension très ingénieuse en les rapprochant de sa théorie si originale de la destruction des molécules fluorescentes.

En ce qui concerne la nécessité d'une action sur ce qu'il y a de commun dans toute autoxydation, l'oxygène libre, M. Perrin voudra bien se reporter à la réponse que nous avons faite sur le même point à M. Job.

On peut remarquer que les développements théoriques sur la vie moyenne des molécules critiques d'oxygène pourraient fort bien s'appliquer à la vie moyenne des molécules du peroxyde primaire A $[O^2]$ tel que nous le concevons. Ce sont là des suggestions

(¹) Se rattache à la loi de Beer.

qui méritent d'être retenues, et il y aura grand intérêt à exécuter les expériences indiquées par M. Perrin sur les bandes d'absorption de l'oxygène et de l'antioxygène.

M. RIDEAL. — L'addition d'un sel de cérium à un arsénite en contact avec l'air a pour conséquence la production d'une réaction couplée; cependant si l'on ajoute le sel de cérium à une solution de glucose, une oxydation catalytique se produit. Si, d'après M. Moureu, il y a des peroxydes et des oxydes intermédiaires formés, la distinction entre des réactions catalytiques et des réactions couplées doit consister en une différence dans le pouvoir oxydant de l'oxyde. Des mesures de forces électromotrices doivent fournir un critère précis de ces deux types de processus d'oxydation. Ainsi, au moyen d'une chaîne du type Hg Hg O| liquide |PH (O^2)|, nous pouvons déterminer les pouvoirs oxydants relatifs des divers constituants dans le système. Nous trouvons, dans tous les cas de réactions couplées que nous avons étudiés, l'ordre suivant pour le pouvoir oxydant croissant .

Dans ce schéma, A correspond au sel céreux, B à l'arsénite de sodium. Il est évident que le pouvoir réducteur de l'arsénite B n'est pas suffisant pour que celui-ci réduise l'oxyde cérique AO en régénérant A Pour les processus catalytiques, celui de l'oxydation du glucose, par exemple, en présence de sel de cérium, l'ordre des potentiels d'oxydation se trouve être le suivant :

Dans ce cas, le glucose B peut réduire l'oxyde intermédiaire AO jusqu'à l'état A, et la réaction devient une réaction catalytique. Dans quelques cas, nous pouvons, en modifiant le PH de la solution, changer les positions relatives de B et A et transformer ainsi une réaction couplée en une réaction de catalyse et vice versa.

Ces « potentiels d'oxygène » sont relatifs, et je désirerais demander à M. Moureu où il placerait le potentiel de l'oxygène gazeux dans

cette échelle; est-il plus grand ou moindre que celui du peroxyde $A(O^2)$? Il serait mieux en accord avec nos idées sur la réaction chimique que le potentiel de $A(O^2)$ soit réellement quelque peu plus petit que celui de l'oxygène; la formation du peroxyde serait ainsi associée avec une légère décroissance de l'énergie libre; mais dans l'hypothèse d'une activation préliminaire de A et de O^2, suivant le mécanisme suggéré par M. Perrin, il serait possible d'imaginer que $A(O^2)$ a réellement un potentiel d'oxydation plus élevé que l'oxygène.

Nous devons distinguer nettement la vitesse de réaction et le potentiel d'oxydation; le peroxyde $A(O^2)$ peut être plus réactif que O^2 tout en étant à un potentiel plus bas.

Pour ce qui a trait aux catalyseurs négatifs, la possibilité de rupture de chaîne postulée par Christiansen pourrait être démontrée par le cas de la décomposition photochimique du peroxyde d'hydrogène, où 60 molécules, et même davantage (nombre qui dépend de la concentration), sont décomposées par quantum d'énergie radiante.

Si des chaînes existent dans les réactions thermiques étudiées par M. Moureu, une variation de la vitesse d'oxydation, c'est-à-dire la longueur de la chaîne, devrait être observée lorsqu'on change la concentration. Les chaînes devraient être plus longues en solution concentrée.

Enfin, n'est-il pas possible que beaucoup de ces réactions aient lieu ou au moins commencent aux surfaces de séparation air-liquide ou verre-liquide et qu'un arrêt de la réaction se produise par l'addition d'une substance active au point de vue capillaire ?

M. Moureu. — 1° M. Rideal rappelle d'intéressantes observations personnelles, qui lui permettent, par une détermination du potentiel d'oxydation, de prévoir si l'on aura affaire à une oxydation couplée ou à une catalyse d'oxydation. Il nous semble qu'il y aurait lieu de faire intervenir aussi, comme facteur jouant un rôle dans l'évolution des réactions, les vitesses relatives des réactions envisagées, vitesses qui ne se distribuent pas nécessairement, comme le fait remarquer d'ailleurs M. Rideal, dans le même ordre que les potentiels d'oxydation. Par suite, une réaction,

moins probable qu'une autre, d'après la considération de l'énergie libre, pourra cependant, si elle est plus rapide, être prépondérante. Nous avons attaché beaucoup d'importance à cette notion dans nos considérations.

2° En ce qui concerne le potentiel d'oxydation de l'oxygène, nous n'hésitons pas à le placer en dessous de celui du peroxyde A [O^2], étant bien entendu qu'il s'agit ici de l'ensemble des molécules O^2, car les molécules actives se placeraient, selon nous, sur le même niveau que A [O^2], ou, plutôt, légèrement au-dessus. Nous n'avons d'ailleurs fait aucune mesure, mais il est évident que ces sortes d'expériences ne pourraient qu'apporter de très utiles renseignements.

3° Nous sommes tout à fait d'accord avec M. Rideal pour distinguer nettement la vitesse d'oxydation et le potentiel d'oxydation. Dans cet ordre d'idées, nous avons présenté, à la fin du premier chapitre de notre rapport, sous le titre : *Remarques générales sur l'activation de l'oxygène. Activation et peroxydactivation*, des observations auxquelles souscrira certainement M. Rideal

4° Quant à la possibilité supposée par M. Rideal d'une action plus ou moins marquée des surfaces de séparation air-liquide ou verre-liquide, nous n'avons aucun fait expérimental qui nous autorise à émettre une opinion. Mais ces sortes d'expériences peuvent être envisagées.

M. E.-H. Armstrong. — MM. Moureu et Dufraisse ont résumé leurs vues dans un mémoire important d'un remarquable intérêt. Le sujet est d'une importance particulière, vu le rôle joué par l'oxydation dans les phénomènes vitaux. Ils soulèvent cette question, mise d'abord en évidence par Schonbein, celle de la production par l'oxydation directe, au moyen d'oxygène atmosphérique, d'un oxyde qui semble avoir un pouvoir d'oxydation supérieur à celui de l'oxygène.

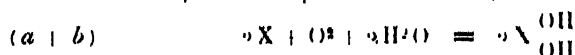
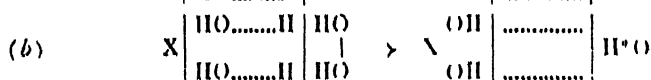
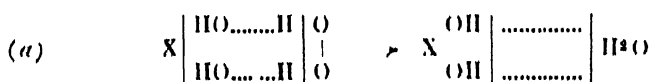
Ils sont injustes vis-à-vis de leur grand compatriote Lavoisier (*voir* note au bas de la page 525). Le nom «oxygène» doit être défendu contre tous ceux qui l'attaquent. L'acide chlorhydrique contient de l'oxygène comme tous les autres acides; ce n'est pas H Cl mais un acide oxygéné H Cl OH^2.

Je désire insister sur le fait que l'oxygène est l'élément attractif

par excellence dans tous les phénomènes d'oxydation. Tout d'abord, dans ces phénomènes, il y a toujours un processus primaire d'hydroxylation de l'oxygène. Si l'on imagine que l'action ait lieu dans un circuit électrolytique on peut l'écrire :

$$(a) \qquad X \left| \begin{matrix} HO\ldots\ldots H \\ \\ HO\ldots\ldots H \end{matrix} \right| \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \rightarrow X \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} \left| \begin{matrix} \ldots\ldots\ldots \\ \\ \ldots\ldots\ldots \end{matrix} \right| H^2O$$

$$(b) \qquad X \left| \begin{matrix} HO\ldots\ldots H \\ \\ HO\ldots\ldots H \end{matrix} \right| \begin{matrix} HO \\ | \\ HO \end{matrix} \rightarrow X \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} \left| \begin{matrix} \ldots\ldots\ldots \\ \\ \ldots\ldots\ldots \end{matrix} \right| H^2O$$

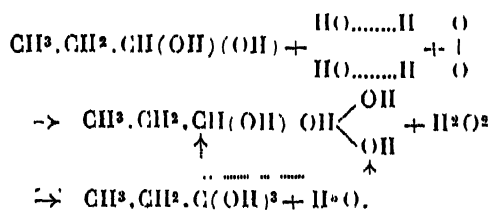
$$(a + b) \qquad 2X + O^2 + 2H^2O = 2X \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Pourquoi le produit est-il parfois particulièrement actif quand il est un peroxyde et, en plus, de caractère acide ? Un cas simple est celui de l'action du sulfate ferreux, qui permet à l'eau oxygénée d'agir comme un agent oxydant. L'eau oxygénée seule est inactive; ce n'est pas un électrolyte, mais elle paraît réagir avec le sulfate ferreux comme suit :

$$Fe \left\{ \begin{matrix} SO^4H \\ OH \end{matrix} \right. + H^2O^2 \rightarrow Fe \left\{ \begin{matrix} SO^4H \\ OOH \end{matrix} \right. + OH^2.$$

Elle est ainsi transformée en une forme dans laquelle elle peut prendre part directement à un circuit électrolytique. Tous les peroxydes actifs sont probablement de cette forme Tel est, suivant moi, le processus d'activation : la différence entre l'aldéhyde propylique et l'acétone est probablement une conséquence de la présence d'un atome d'hydrogène dans le groupe COH. L'aldéhyde peut être regardée comme agissant sous la forme d'un hydrate de la manière suivante

$$CH^3.CH^2.CH(OH)(OH) + \begin{matrix} HO\ldots\ldots H \\ \\ HO\ldots\ldots H \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

$$\rightarrow CH^3.CH^2.\underset{\uparrow}{C}H(OH)\ OH \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} + H^2O^2$$

$$\rightarrow CH^3.CH^2.C(OH)^3 + H^2O.$$

Un pareil mécanisme ne peut être imaginé avec l'acétone. Les perhydrols produits doivent souvent être très instables; leur haut potentiel provient directement du fait qu'ils sont formés

dans un circuit dans lequel l'oxygène est un dépolariseur actif et non par une série d'étapes.

Ce que MM. Moureu et Dufraisse (*voir* p. 541) appellent autoxydation dans une phase primaire est probablement la formation d'un perhydrol par attraction de 2 HO sur un groupe hydroxyle mis en jeu dans la réaction.

M. Moureu. — 1° Je ne puis que souscrire à la remarque si juste de M. Armstrong en ce qui concerne le terme *oxygène* créé par Lavoisier. Les profondes conceptions de M. Armstrong redonnent à ce terme une valeur qu'il avait en grande partie perdue tant que l'on s'était obstiné à considérer la formule de l'hydrure de chlore HCl prise comme molécule isolée, en ne distinguant pas suffisamment cette molécule isolée de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, dont, en effet, les réactions sont bien différentes.

2° Les classiques travaux de M. Armstrong sur le mécanisme général de l'oxydation sont hautement suggestifs. A propos du rôle prépondérant que M. Armstrong fait jouer à l'eau, nous nous permettrons de présenter les observations suivantes :

a. Nous avons opéré des oxydations avec des produits et des appareils pour lesquels nous réalisions une dessiccation très avancée, sans être allés toutefois jusqu'aux dessiccations extrêmes de Dixon et Baker, qui leur ont permis de constater des phénomènes si surprenants. Nous n'avons pas trouvé de différence importante, dans l'allure de l'oxydation, par rapport à celle que l'on observait dans des expériences où de moindres précautions avaient été prises ou dans des expériences où l'on avait opéré à saturation d'eau. Il nous semble bien que le rôle de l'eau, tout au moins pour les non-électrolytes, pourrait être parfois moins important.

b. On sait que l'hydrate de chloral $CCl^3 — CH(OH^2)$ n'est pas autoxydable. Nous avons démontré, au contraire, que le chloral anhydre était autoxydable. Il semble donc ici que la formation d'un hydrate de la fonction aldéhyde, non seulement ne favorise pas l'autoxydation, mais l'empêche complètement.

M. Jaeger. — A propos du beau rapport de MM. Moureu et Dufraisse, si riche en idées et illustré de tant de faits nouveaux,

j'aurais désiré faire une remarque sur le niveau d'énergie des produits formés dans les phases successives d'une réaction par étapes. Mais cette remarque fait double emploi avec celles faites par MM. Job, Perrin et Rideal, et il n'est plus nécessaire d'y revenir.

M. Moureu me permettra donc de me borner à une remarque relative au passage de son rapport où il signale le cas de l'autoxydation du phosphore comme un nouvel exemple d'une action antioxygène. Je pense que cet exemple n'est pas très heureusement choisi, car il s'agit ici d'une réaction en milieu hétérogène, où certainement le changement des surfaces par les produits d'oxydation, pendant la réaction, joue un rôle décisif. L'exemple choisi me semble donc peu convaincant.

M. Moureu. — L'observation de M. Jaeger à propos de l'autoxydation du phosphore n'est pas sans analogie avec la dernière observation de M. Rideal. Elle soulève le problème de l'influence des surfaces de séparation.

L'oxydation du phosphore se produit-elle à la zone de séparation *oxygène-phosphore*, ou bien dans les environs les plus proches en deçà ou en delà de cette zone (oxydation des vapeurs de phosphore, ou oxydation du phosphore solide par pénétration de l'oxygène à l'intérieur de la masse), ou bien simultanément dans les deux zones ? Dans le second cas, ce serait une réaction en milieu homogène.

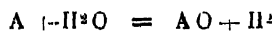
A notre connaissance, il n'y a pas d'expérience décisive permettant de trancher définitivement la question. Toutefois, les expériences de Jungfleisch, reprises et développées par de nombreux autres chercheurs, ainsi que les récents travaux de lord Rayleigh, démontrent que l'autoxydation du phosphore est un phénomène très compliqué. En tout cas, il ressort nettement de ces recherches qu'au moins une partie importante du phénomène doit se produire dans la phase vapeur (donc en milieu gazeux, homogène). S'il en est ainsi, rien ne s'oppose à ce que nous puissions appliquer nos idées générales sur l'autoxydation en milieu homogène.

Mais, même dans le cas où l'autoxydation du phosphore serait une réaction du type hétérogène, il ne nous semble pas que nos conceptions seraient à rejeter *a priori*. Les modalités

de l'oxydation du phosphore et de son empêchement par de nombreuses vapeurs ne nous apparaissent pas comme présentant des différences essentielles avec d'autres phénomènes d'empêchement d'oxydation se passant en milieu liquide homogène. Au contraire même, des analogies frappantes nous sont apparues. Ainsi, par exemple, nous avons démontré que l'atome d'iode apportait aux molécules dont il faisait partie un pouvoir catalytique souvent considérable, et nous avons montré que sur certains liquides (aldéhyde benzoïque, acroléine, etc., par conséquent, en milieu homogène) il exerçait une forte action antioxygène. Or, Centnerszwer a justement signalé que les composés iodés étaient des ralentisseurs particulièrement actifs de l'autoxydation du phosphore, cette action étant manifestement due ici à l'atome d'iode, comme dans les expériences rappelées ci-dessus (aldéhyde benzoïque, etc.). Il ne nous paraît donc pas déraisonnable, du moment que l'atome d'iode produit des effets semblables dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque et celle du phosphore, de supposer que son mode d'action peut être analogue dans les deux cas, sans que nous ayons à nous préoccuper autrement de savoir si les réactions diffèrent l'une de l'autre parce que l'une se passe en milieu homogène et que l'autre se passerait en milieu hétérogène.

Des observations du même genre nous ont inspirés dans la théorie que nous avons donnée récemment de l'empoisonnement des catalyseurs d'oxydation en milieu hétérogène (platine, etc.).

M. Job. — Je reviendrai sur l'hypothèse de M. Armstrong. Elle a été précisée par certains auteurs, notamment par M. Traube, qui écrit :

$$A + H^2O = AO + H^2$$
$$H^2 + O^2 = H^2O^2,$$

puis développée par M. Engler dans le cas de l'oxydation de composés minéraux au sein de l'eau. Les faits suivants conduisent à la faire rejeter.

Le cobaltotartrate de sodium en solution alcaline s'oxyde spontanément en donnant une solution cobaltique verte. Les solutions alcalines de manganotartrate s'oxydent également dans l'oxygène, mais, dans les mêmes conditions d'expérience, 50 fois plus vite que les solutions cobalteuses.

D'autre part on peut oxyder les mêmes liqueurs avec de l'oxyde azotique, qui est transformé en oxyde azoteux. Mais dans ce cas la vitesse d'oxydation est 10 fois plus grande pour le cobalt que pour le manganèse.

Si l'on admettait l'hypothèse de Traube, le phénomène primaire serait le même dans les deux cas, et l'on devrait s'attendre à voir l'oxydation par l'oxyde azotique plus rapide dans le cas du manganèse que dans celui du cobalt.

M. Swarts. — Qu'il me soit permis de dire quelques mots sur l'autoxydation du phosphore. Il semble bien que la formation d'ozone soit ici liée à un phénomène photochimique, ainsi qu'il résulte de l'expérience suivante.

Du phosphore placé sous une cloche dans l'oxygène ozonise celui-ci, mais ozonise également de l'oxygène dont il est séparé par une paroi de quartz ne laissant pas passer le gaz mais bien les radiations émises par le phosphore. C'est donc bien un phénomène photochimique.

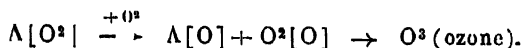
M. Moureu. — Nous avons admis la formation d'ozone par un processus purement chimique au cours de l'oxydation du phosphore. M. Swarts nous oppose une expérience fort suggestive, d'après laquelle l'ozone serait dû à l'action photochimique du rayonnement de phosphorescence.

Un travail récent de photochimie (Petrikaln, *J. Physik*, t. 22, 1924, p. 119) est en opposition avec cette interprétation. L'auteur conclut même nettement que la réaction ne peut pas être photochimique. La controverse est donc encore ouverte.

D'ailleurs, même en supposant que l'ozone pût être produit ainsi par voie photochimique, la possibilité de sa production par voie purement chimique ne devrait pas être, par là même, écartée. Les deux modes de production pourraient fort bien jouer simultanément. Rappelons, du reste, la formation d'ozone dans les flammes, où la concentration relativement élevée qui a été observée ne peut pas être expliquée par un processus thermique (E.-H. Riesenfeld et M. Beja, *Z. Anorgan. Chem.*, t. 133, 1924, p. 245; K.-A. Hoffmann et P. Kronenberg, *Ber.*, t. 57, 1924, p. 1200), ni, *a fortiori*, par un processus photochimique (les flammes ne

sont pas assez chaudes pour émettre un rayonnement ultraviolet appréciable).

Une conclusion s'impose donc : dans les flammes, l'ozone est produit par voie chimique, et il est bien probable que sa formation est une conséquence d'un processus d'autoxydation analogue à celui que nous avons envisagé dans le rapport :

$$A[O^2] \xrightarrow{+O^2} A[O] + O^2[O] \rightarrow O^3 \text{ (ozone)}.$$

Nous profitons de l'occasion pour souligner qu'à nos yeux le peroxyde d'oxygène $O^2[O]$ intermédiaire n'est sans doute pas identique au peroxyde relativement stable qu'est l'ozone.

M. H. Staudinger. — La nouvelle conception de MM. Ch. Moureu et Dufraisse sur le mécanisme de l'autoxydation peut être appuyée et confirmée par des expériences sur l'action de l'oxygène sur des composés simples non saturés, spécialement sur les cétènes. Dans ce cas, il est en outre possible de se faire une idée de la constitution du produit primaire de l'autoxydation $A(O^2)$. L'établissement de formules de structure exactes présente en effet toujours de grands avantages en chimie organique

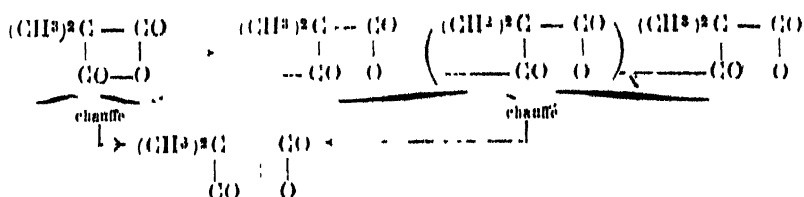
I. Sur le mécanisme de l'autoxydation. — D'après la théorie de Engler-Bach, l'oxygène s'additionne d'abord à l'état de molécule, formant ainsi des peroxydes primaires D'après la conception de Moureu et Dufraisse, ces peroxydes primaires sont instables et se transforment secondairement en peroxydes stables. Si donc l'on soumet des composés non saturés, comme par exemple, le diphényléthylène asymétrique ou des cétènes, à l'action de l'oxygène, il se formera en premier lieu un cycle à quatre chaînons, qui en aucun cas ne peut être isolé. L'évolution de ce cycle conduit à des produits d'autoxydation secondaires multiples, qui peuvent être isolés.

L'instabilité du cycle à quatre chaînons provient de sa tension. Elle peut être comparée au manque de stabilité d'autres composés substitués d'une manière analogue; ainsi les anhydrides des acides maloniques, par exemple, ne sont pas connus à l'état monomère, le cycle à quatre chaînons se polymérisant en donnant naissance à des produits de poids moléculaire élevé; cette réaction peut au

besoin être formulée comme suit

$$
\begin{array}{c} (CH^3)^2C - CO \\ | \quad\quad | \\ CO - O \end{array}
\rightarrow
\begin{array}{c} (CH^3)^2C - CO \\ | \quad\quad | \\ - CO \quad O \end{array}
\left(\begin{array}{c} (CH^3)^2C - CO \\ | \quad\quad | \\ - CO \quad O \end{array}\right)
\begin{array}{c} (CH^3)^2C - CO \\ | \quad\quad | \\ - CO \quad O \end{array}
$$

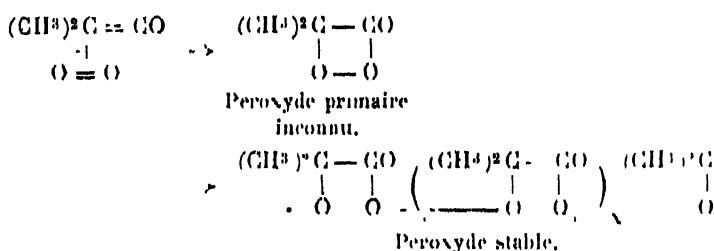
chauffe ... chauffé

$$
\rightarrow \begin{array}{c} (CH^3)^2C \quad CO \\ | \quad\quad | \\ CO \quad\quad O \end{array}
$$

Les produits d'évolution des peroxydes primaires sont les suivants :

a. Produits de polymérisation. -- Le peroxyde primaire se stabilise par polymérisation; par exemple, le peroxyde du diméthylcétène se transforme, d'une façon analogue à l'anhydride de l'acide diméthylmalonique, en un produit polymère amorphe et insoluble :

$$
\begin{array}{c} (CH^3)^2C = CO \\ + \\ O = O \end{array}
\rightarrow
\begin{array}{c} (CH^3)^2C - CO \\ | \quad\quad | \\ O - O \end{array}
$$

Peroxyde primaire inconnu.

$$
\rightarrow
\begin{array}{c} (CH^3)^2C - CO \\ | \quad\quad | \\ O \quad\quad O \end{array}
\left(\begin{array}{c} (CH^3)^2C - CO \\ | \quad\quad | \\ - O \quad O \end{array}\right)
\begin{array}{c} (CH^3)^2C \\ | \\ O \end{array}
$$

Peroxyde stable.

On arrive à déceler un autre de ces produits de polymérisation élevée pendant l'autoxydation du diphényléthylène asymétrique, et il est probable que tous les peroxydes isolés jusqu'ici, comme entre autres ceux du fulvène, appartiennent à ce groupe de composés hautement polymérisés. Ils peuvent par exemple être comparés, quant à leurs propriétés physiques et chimiques, aux polyoxyméthylènes de la cellulose.

Ces peroxydes polymérisés sont relativement stables, ils se décomposent plus ou moins facilement en chauffant, en donnant des produits non saturés; ainsi, à partir du peroxyde de diphényléthylène, il se forme de la benzophénone et de la formaldéhyde.

La supposition que les peroxydes isolés ne représentent pas les produits de formation primaire, mais des polymères de ceux-ci,

n'est pas seulement nécessaire en considération de leurs propriétés physiques et chimiques, mais encore parce que les produits primaires devraient être chimiquement beaucoup plus actifs que les peroxydes isolés à l'état libre. Pendant l'autoxydation du diphényléthylène et d'autres substances non saturées sous pression élevée on observe des explosions, qui certainement ne peuvent être dues à ces peroxydes relativement stables; dans ce cas, les peroxydes primaires ont dû se former en quantité suffisante pour fonctionner comme détonateurs et causer l'explosion du système endothermique tout entier.

b. Produits de décomposition — Comme tous les cycles à quatre chaînons, les peroxydes primaires peuvent se scinder en deux composés non saturés. Il se forme au cours de l'autoxydation du diphénylcétène, déjà à température ordinaire, de la benzophénone et de l'anhydride carbonique, dans le cas du diphényléthylène asymétrique, de la benzophénone et de la formaldéhyde, tandis que le peroxyde isolé, le produit de la polymérisation, ne se décompose qu'au-dessus de 100° :

$(C^6H^5)^2C = CH^2$ + $O = O$ ⇄ (anticatalyseurs) $(C^6H^5)^2C - CH^2$ / $O - O$

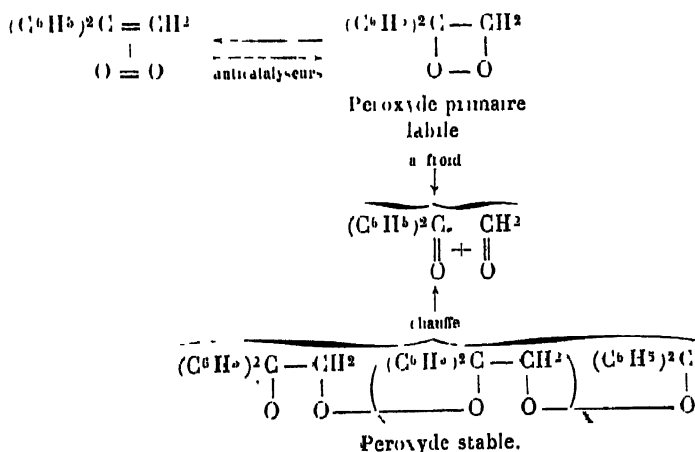
Peroxyde primaire labile

à froid ↓

$(C^6H^5)^2C = O + CH^2 = O$

↑ chauffe

$(C^6H^5)^2C - CH^2 - O - O - (C^6H^5)^2C - CH^2 - O - O - (C^6H^5)^2C - \ldots - O$

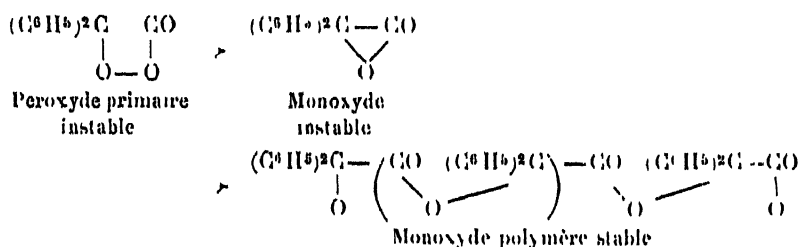
Peroxyde stable.

La scission des cycles à quatre chaînons peut probablement aussi régénérer les produits initiaux, soit les composés non saturés et l'oxygène, et de semblables scissions ont été fréquemment observées en d'autres cas. Il est fort possible que les anticatalyseurs, dont l'action a été étudiée par MM. Moureu et Dufraisse spécialement

au cours de l'autoxydation de l'acroléine, agissent de façon à accélérer cette dernière scission; ainsi l'action anticatalytique s'expliquerait éventuellement autrement que par la conception de ces auteurs. Il se pourrait qu'un examen de l'autoxydation du diphényléthylène asymétrique, très facile à réaliser sous l'influence de la lumière, nous éclaire à ce sujet.

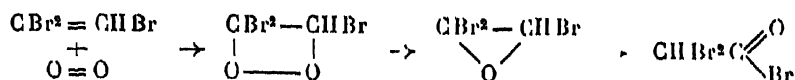
c. Formation de monoxydes. — Les peroxydes primaires perdent un atome d'oxygène et se transforment en monoxydes. Ceux-ci n'ont pu être observés en aucun cas, jusqu'à présent, à l'état de composés monomères; car ces cycles à trois chaînons, instables à cause de leur tension, donnent naissance à des produits secondaires, et l'on obtient comme tels des

α. Produits de polymérisation. — Par exemple, par l'autoxydation du diphénylcétène se produisent des monoxydes que nous devons considérer comme des α-lactones hautement polymérisées de l'acide benzilique :

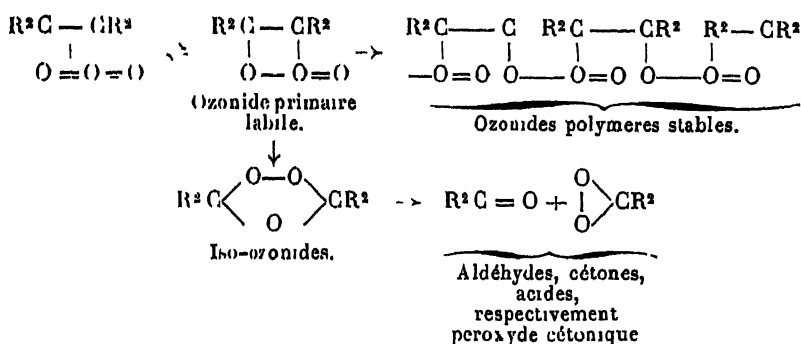
$$\underset{\text{Peroxyde primaire instable}}{(C^6H^5)^2C{-}CO \atop \;\;|\quad\;\; | \atop \;\;O{-}O} \rightarrow \underset{\text{Monoxyde instable}}{(C^6H^5)^2C{-}CO \atop \diagdown\;\diagup \atop O}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Monoxyde polymère stable}}{(C^6H^5)^2C{-}\Big(CO{\cdot}O{-}(C^6H^5)^2C\Big){-}CO{\cdot}O{-}(C^6H^5)^2C{-}CO{-}O}$$

Ces oxydes de diphénylcétène se présentent sous une série de modifications qui se distinguent par leur solubilité, ce qui pourrait dépendre de différences dans le degré de polymérisation.

β. Produits d'isomérisation moléculaire. — Ils furent observés pour la première fois par Demole au cours de l'autoxydation de dérivés éthyléniques bromés, et plus récemment par Swarts, qui a étudié l'action de l'oxygène sur des dérivés éthyléniques fluorés

$$CBr^2{=}CHBr + O{=}O \rightarrow {CBr^2{-}CHBr \atop |\qquad\quad | \atop O{-}{-}{-}O} \rightarrow {CBr^2{-}CHBr \atop \diagdown\;\diagup \atop O} \rightarrow CHBr^2C{\lower{2pt}{=}O \atop \diagdown Br}$$

II. Ozonisation. — De l'action de l'oxygène sur les composés

non saturés nous pouvons rapprocher celle de l'ozone, tout analogue, et justement ici l'étude des réactions secondaires peut se trouver facilitée, l'addition de l'ozone se produisant souvent plus rapidement et plus nettement que celle de l'oxygène; ici aussi nous devons donc admettre la formation de produits primaires instables « ozonides primaires », qui ne sauraient être isolés, et dont nous ne connaissons que les produits d'évolution secondaire. Parmi ceux-ci on a pu obtenir ·

```
R²C — CR²            R²C — CR²              R²C——C  R²C——CR²  R²—CR²
 |                     |    |        ->       |     |   |     |   |
O = O = O      ->     O — O = O            —O=O  O——O=O   O——O=O
                   Ozonide primaire        ________________________
                        labile.             Ozonides polymeres stables.
                           ↓
                       O—O                         O
              R²C<           >CR²   ->  R²C = O +  |  >CR²
                        O                          O
                   Iso-ozonides.           ______________________
                                            Aldéhydes, cétones,
                                                  acides,
                                              respectivement
                                            peroxyde cétonique
```

a. Produits de polymérisation. — Ces ozonides hautement polymérisés, qui sont amorphes et insolubles, ou solubles à l'état colloïdal, peuvent être rapprochés des peroxydes hautement polymérisés. Ils ne se forment d'une manière générale que lorsqu'on fait réagir l'ozone sur des composés non saturés à chaîne fermée, donc dans les cas où la stabilisation par isomérisation moléculaire se produit plus difficilement. Ils ont été étudiés d'une manière plus approfondie tout récemment surtout par H.-A. Bruson et moi-même. La scission de ces polymères, comme celle des peroxydes polymères, peut conduire à des produits de décomposition : aldéhydes, cétones ou acides.

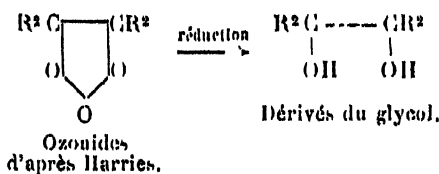
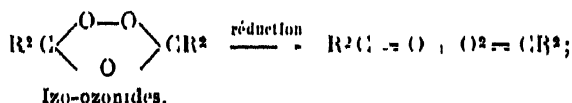
b. Produits de décomposition — Les ozonides primaires peuvent aussi être immédiatement décomposés en aldéhydes, cétones et acides, qui se produisent aussi lors de la décomposition des ozonides polymérisés. La décomposition des ozonides primaires se produit très facilement en solution; d'autres cas, dans lesquels la décomposition des cycles à quatre chaînons conduit d'une façon différente à la régénération du corps non saturé sous libération d'ozone, ont été également signalés.

c. Produits d'isomérisation moléculaire. — Les ozonides primaires, par isomérisation moléculaire et rupture de la chaîne d'atomes de carbone, donnent naissance à des cycles à cinq chaînons stables, qui peuvent, dans une certaine mesure, être comparés aux aldéhydes et cétones : la plupart des ozonides isolés par Harries sont à formuler ainsi. L'isomérisation moléculaire se produit surtout facilement pour les dérivés éthyléniques à chaîne ouverte; les ozonides du caoutchouc et de l'acide oléique appartiennent à cette catégorie, et tous ces ozonides seraient plus exactement désignés comme « iso-ozonides ». Les propriétés physiques et chimiques des ozonides s'accordent avec cette nouvelle formule, par exemple la réfraction, la volatilité et la décomposition par l'eau. Une preuve de la nouvelle formule est la manière dont ces iso-ozonides se comportent vis-à-vis des agents réducteurs : on n'obtient point de dérivés du glycol, mais par contre des aldéhydes et des cétones comme produits de la réduction :

$$R^2C\langle{}^{O-O}_{\ \ O}\rangle CR^2 \xrightarrow{\text{réduction}} R^2C=O + O=CR^2;$$

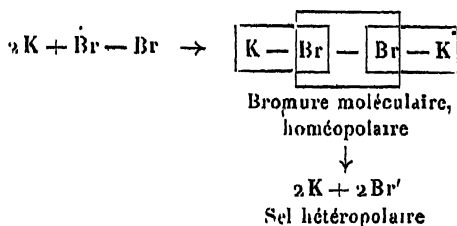
Izo-ozonides.

$$\begin{array}{c} R^2C - CR^2 \\ | \quad\quad | \\ O \quad\quad O \\ \diagdown \ \diagup \\ O \end{array} \xrightarrow{\text{réduction}} \begin{array}{c} R^2C - CR^2 \\ | \quad\quad | \\ OH \quad OH \end{array}$$

Ozonides d'après Harries. Dérivés du glycol.

Les vues de Harries concernant la constitution des ozonides doivent par conséquent être modifiées en quelques points essentiels. Un des principaux avantages de la nouvelle conception consiste peut-être en ce qu'elle permet un rapprochement notoire entre l'action de l'ozone et de l'oxygène sur des composés non saturés.

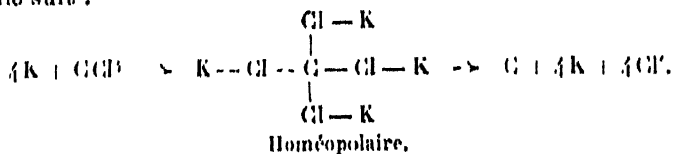
III. Composés halogénés moléculaires. — L'acception de la formation de composés moléculaires primaires instables peut se généraliser, et ce n'est pas seulement sous l'action de l'oxygène et de l'ozone que les produits primaires de la réaction sont des composés moléculaires labiles, mais aussi sous l'action des halogènes et de leurs dérivés; il a été en effet souvent question, au

cours de cette session, entre autres dans les conférences de MM. Job et Duclaux, de la formation de composés moléculaires primaires semblables.

Ainsi l'on peut admettre que, sous l'action du chlore et du brome sur les métaux alcalins, il se forme d'abord des produits halogénés moléculaires. Ceux-ci sont des composés homéopolaires, dans lesquels les atomes possèdent encore une orbite d'électrons commune et ne se transforment que secondairement, par échange des électrons, en sels hétéropolaires. Les composés primaires sont trop labiles ici pour être isolés d'une manière quelconque :

L'action des métaux alcalins sur des composés halogénés, spécialement sur ceux ne présentant aucun caractère salin, par exemple le tétrachlorure d'étain, le trichlorure de phosphore, et surtout sur les composés halogénés organiques comme le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, donne lieu à des observations qui indiquent la formation primaire de tels composés. Si l'on verse par exemple sur $0^{g},1$ d'un alliage de potassium et de sodium, dans une éprouvette, $0^{cm^3},5$ de tétrachlorure de carbone, on ne perçoit aucun effet : le solvant peut même être redistillé sans nulle altération; mais au moindre choc, par exemple si on laisse tomber l'éprouvette d'une hauteur d'un mètre environ, une forte détonation s'ensuit, et des essais exacts démontrèrent que ce système et ses analogues sont de 150 à 200 fois plus sensibles au choc que les fulminates. Chaque système possède en effet une sensibilité au choc bien définie, et le phénomène peut sans doute s'expliquer par la formation, sur la couche de séparation, d'une faible quantité de composés moléculaires excessivement labiles, présentant une sensibilité définie au choc, et servant ensuite de détonateur pour la totalité du système endothermique. Ces produits intermédiaires pourraient éventuellement se formuler

comme suit :

$$4K + CCl^4 \rightarrow K\text{--}Cl\text{--}\begin{array}{c} Cl - K \\ | \\ C \\ | \\ Cl - K \end{array}\!\!- Cl - K \rightarrow C + 4K + 4Cl'.$$

Homéopolaire.

Dans quelques cas isolés il a été possible d'observer la formation et la décomposition de ces composés intermédiaires d'un peu plus près, par exemple pour l'action du potassium sur l'éthane pentachloré. Ici le système est au premier moment relativement peu sensible au choc; après quelques secondes une réaction a lieu, et il se forme un composé présentant au choc une sensibilité extrême. Fréquemment alors une explosion spontanée a lieu, mais parfois aussi la réaction se produit sans explosion et il se forme finalement, avec séparation de carbone, du chlorure de potassium; ces mêmes produits de réaction se forment naturellement aussi lors de l'explosion. Les expériences actuelles ne permettent évidemment pas de songer à isoler et analyser des produits intermédiaires aussi labiles.

On est donc autorisé à admettre que par réactions entre molécules des composés moléculaires primaires sont généralement produits. L'on voit ainsi que des réactions d'apparence très simple présentent une marche fort compliquée; et que, selon la parole de Schœnbein, le plus simple processus chimique peut se comparer à un drame dont il nous faut relier entre elles les différentes scènes, et justement les nouvelles observations sur la marche de l'autoxydation nous montrent que la première théorie de Engler-Bach demande encore à être élargie, ce que d'ailleurs Moureu et Dufraisse ont fait par leurs travaux.

M. Moureu. — M. Staudinger a fait une analyse subtile de différentes questions traitées dans notre rapport, et d'autres qui peuvent y être rattachées. Chaque point incite à la méditation.

La première préoccupation de M. Staudinger est de chercher à pénétrer la constitution du peroxyde primaire A [O^2]. « L'établissement de formules de structure exactes, dit-il, présente, en effet, toujours. de grands avantages en Chimie organique. »

Il est certain que les beaux travaux scientifiques de M. Stau-

dinger sont la meilleure illustration de ce principe. Cependant, nous devons avouer que, dans le cas présent, nous n'avons pas la même préoccupation que lui. On peut remarquer que, déjà au début de notre rapport (p. 527), nous avons signalé qu'en particulier nous ferions tous nos raisonnements en laissant de côté toute question de constitution. La principale raison qui nous a incités à adopter cette attitude, c'est que les corps extrêmement instables dont nous invoquons l'existence éphémère sont en évolution très rapide, et il est alors difficile d'admettre que, dans un semblable tourbillon, les valences soient à tout instant régulièrement saturées, comme elles le sont dans le calme d'une molécule stable.

D'ailleurs, rendons-nous bien compte que, mieux saturées sont les différentes valences d'une molécule, plus près d'un état d'équilibre stable est cette molécule, et plus bas se trouve situé son niveau énergétique. Par conséquent, nous devons admettre que, dans les molécules à très haute activité, les valences mises en jeu sont très éloignées de leur saturation mutuelle Et l'idée que l'on s'en fait dans ces conditions devient de moins en moins précise.

Ajoutons enfin que nous nous sommes d'autant moins crus contraints de chercher à donner des formules où les valences aient leur saturation normale que, comme l'on sait, il arrive que même des molécules isolables et, par conséquent, relativement stables, tels, par exemple, les radicaux libres (triarylméthyles de Gomberg, et divers types de radicaux libres, parmi lesquels, tout spécialement, les molécules à oxygène monovalent de Stephan Goldschmidt), n'ont pas une saturation complète et régulière.

A notre avis, il ne peut être utile de se préoccuper du mode de liaisons qu'après qu'on a franchi la zone des termes en évolution les plus instables. C'est ainsi que l'intéressante formule à chaîne tétragonale qu'attribue M. Staudinger au premier terme de l'oxydation des cétènes $\left[\text{par exemple} \cdot \begin{array}{l}(CH^3)^2\,C - CO \\ \qquad\quad\;\; | \qquad | \\ \qquad\quad\;\; O - O\end{array}\right]$ nous paraît appartenir plutôt à un terme sans doute assez voisin du peroxyde primaire A [O²], mais ne lui étant pas identique. D'ailleurs, l'examen même de la formule est suggestif à cet égard. La molécule d'oxygène a deux de ses valences saturées par 2 valences de la liaison éthylénique du cétène. Étant donnée l'affinité bien

connue de l'oxygène pour le carbone, cette saturation de 1 valence sur 2 que possède 1 atome d'oxygène par 1 valence de carbone a dû se faire avec une certaine libération d'énergie. Si cette énergie n'est pas égale, comme on peut s'en douter, à la moitié de celle qui se libérerait dans une union complète $\left(>C = O\right)$, elle ne doit tout de même pas être négligeable. Le peroxyde à noyau tétragonal de M. Staudinger doit donc être un peroxyde déjà évolué.

Nous nous représenterions plutôt le peroxyde primaire $A\,|O^2|$ comme quelque chose d'un peu analogue à une combinaison moléculaire, où les deux molécules se trouvent unies par l'ensemble du champ de forces émanant de chacune d'elles. L'énergie libérée par cette union sera donc faible, les grands mouvements d'énergie ne commençant qu'à partir du moment où les liaisons individuelles des atomes entrent en jeu pour produire le remaniement du complexe moléculaire $A\,|O^2|$ vers un état plus stable.

A l'appui de l'opinion de M. Staudinger que les peroxydes qu'il envisage contiennent certainement un excédent considérable d'énergie libre, qui en font de « véritables détonateurs », nous pouvons apporter en témoignage une explosion très grave dont nous avons failli être victimes au cours d'essais d'autoxydation, et qui a été sans nul doute amorcée par un mécanisme du genre de celui qu'indique M. Staudinger.

M. Staudinger suggère la possibilité que les antioxygènes agissent en favorisant la rupture, susceptible de se produire déjà spontanément, d'un cycle à 4 chaînons, avec séparation de 2 chaînons sous forme d'une molécule d'oxygène O^2. Nous ferons remarquer que, si l'on voulait admettre une telle interprétation, il faudrait y adjoindre un mécanisme permettant de rendre compte de l'ensemble des faits que nous avons établis et, en particulier, des deux faits sur lesquels nous avons spécialement insisté, à savoir : 1° la propriété catalytique liée à l'oxydabilité; 2° l'inversion catalytique.

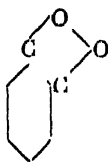
Disons, en terminant, qu'on ne peut qu'être vivement frappé par les réflexions si originales et si pénétrantes, avec expériences à l'appui, que nous a présentées M. Staudinger sur les composés moléculaires primaires, dont la formation doit précéder les réactions entre molécules. La fécondité de semblables idées est incontestable.

M. PERRIN. — Je voudrais faire une autre remarque au sujet des travaux de MM. Moureu et Dufraisse. Ils ont trouvé que les antioxygènes ne gênent pas certaines oxydations (hémoglobine, etc.). Moi-même, cherchant à utiliser un antioxygène pour empêcher la recoloration par l'oxygène de matières colorantes détruites dans la glycérine par la lumière, j'ai constaté que (fâcheusement pour la commodité de mon travail) ils n'ont pas alors d'action.

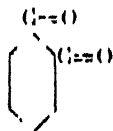
Je me demande si en de tels cas on ne pourrait pas admettre que c'est la molécule ordinaire d'oxygène, et non pas les molécules critiques, qui intervient directement dans l'oxydation.

J'ai montré que cela peut arriver : la glycérine agit par sa forme critique sur le bleu de méthylène et par sa forme ordinaire sur l'éosine.

M. MOUREU. — On peut se rendre compte, d'après nos publications, que, si l'on prend au hasard, dans la liste des nombreux catalyseurs que nous avons étudiés, un corps, en vue d'en obtenir un effet antioxygène, on pourra non seulement ne pas observer l'effet recherché, mais même observer l'effet contraire, c'est-à-dire une accélération de l'oxydation au lieu d'un ralentissement, ou inversement. Comme nous ne sommes pas encore en mesure de prévoir le sens de la catalyse, il n'y a pour le moment d'autre ressource que d'essayer différents types de corps, ou, quand on le peut, de faire varier les conditions du milieu.

M. BARGER. — A propos des cycles de quatre atomes, mentionnés par M. Staudinger, je rappellerai l'expérience de Willstatter et Pfannenstiehl ([1]), très facile à reproduire, dans laquelle on oxyde la pyrocatéchine dissoute dans l'éther sec, avec de l'oxyde d'argent, également dans l'éther sec. On remarque d'abord la production d'une substance jaune clair

([1]) *Berichte*, t. 31, 1924, p. 4144.

qui, en quelques secondes, se transforme spontanément en cristaux écarlates d'orthoquinone

```
    C=O
     \
   /  \C=O
  |    |
  |    |
   \  /
```

Je n'ai pu observer le corps jaune en oxydant le 3.4-phénanthrènediol; dans ce cas l'orthoquinone écarlate se produit d'emblée ([1]).

M. BRINER. — Le rapport de MM. Moureu et Dufraisse ouvre certainement une foule d'horizons nouveaux. En particulier, les règles trouvées par M. Moureu et ses collaborateurs me semblent rendre compte de certains phénomènes que j'ai observés, avec mes collaborateurs, dans l'oxydation de corps organiques, au moyen de l'ozone. C'est ainsi que l'oxydation de l'isoeugénol en vanilline dépasse difficilement ce stade, tandis que, soumis à l'ozone, l'isosafrol s'oxyde en héliotropine et, plus complètement encore, en acide. La présence du groupe OH qui existe dans la vanilline, et non dans l'héliotropine, a donc protégé le premier de ces corps, non seulement contre l'oxygène, mais encore contre l'ozone.

Je signalerai aussi en passant que l'oxydation au moyen de l'ozone est un des phénomènes qui démontrent le mieux l'intervention de composés intermédiaires. Ainsi l'anéthol fournit facilement l'aldéhyde anisique par suite de la formation de l'ozonide sur la chaîne non saturée; alors que le méthyl-*p*-crésol n'est pas oxydable par l'ozone.

D'une façon générale, on trouvera grand avantage à s'inspirer du remarquable programme de travail de M. Moureu pour des recherches portant aussi sur d'autres directions que l'oxydation.

M. MOUREU. — Je remercie M. Briner du renseignement très intéressant qu'il nous apporte. Il y a là une voie nouvelle pour des recherches originales.

A la vérité, je dois dire que nous avions fait quelques essais

---

([1]) *Journ. Chem. Soc.*, t. 113, p. 1918, 221.

préliminaires en vue de rechercher l'action des phénols sur la fixation de l'ozone. En opérant sur l'acide oléique, nous n'avions observé aucun effet de ralentissement ni d'accélération de l'oxydation. Toutefois, nous n'avions pas cru devoir en faire état, parce qu'il nous avait semblé que les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous étions placés prêtaient le flanc à la critique, et nous avions remis à plus tard la continuation de ces expériences. Nous n'en sommes que plus heureux de connaître les observations personnelles de M. Briner.

M. Gibson. — Je désire appeler l'attention de M. Moureu sur un travail qui a été fait par J.-L. Simonsen et Gopala-Rau aux Indes, principalement parce que les résultats de ce travail ont été publiés dans un journal qu'il n'est pas aisé de se procurer (*Indian Forest Records*, 1925). Ce travail illustre d'une manière très frappante l'influence de faibles traces de dérivés hydroxylés du benzène oxydables pour empêcher l'oxydation des terpènes. L'absorption de l'oxygène par les terpènes peut être empêchée au long de périodes de temps considérables; des détails complets, montrant la vitesse de l'oxydation des terpènes soigneusement purifiés, en présence et en l'absence de dérivés hydroxylés du benzène, sont donnés dans la publication que je viens de citer.

M. Moureu. — Nous sommes convaincus que tous les hydrocarbures autoxydables sont protégés contre l'autoxydation, à des degrés divers suivant les cas, par les phénols, et surtout les polyphénols. Étant donné le grand nombre d'expériences qu'il est nécessaire de faire dans ce genre de travaux (c'est par milliers, par exemple, que se chiffrent les mesures correspondant à l'une de nos publications), nous n'avons pu expérimenter que sur un nombre limité d'hydrocarbures. Mais, parmi ces hydrocarbures, se trouve justement un produit terpénique, l'essence de térébenthine. Et nous avions signalé l'action protectrice des phénols sur l'autoxydation de ce produit dans la première de nos publications (*Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 258). Nous avons même suivi une expérience depuis sa mise en train pour cette publication (en 1920) jusqu'à l'heure actuelle (avril 1925). Deux échantillons, protégés l'un par la pyrocatéchine, l'autre par le gaïacol,

n'ont pas encore fini d'absorber l'oxygène du tube barométrique, alors que, pour le témoin (essence de térébenthine pure, non additionnée de catalyseur), l'absorption était complète peu de temps après la mise en train.

L'observation que rapporte M. Gibson, et nous le remercions de nous la signaler, vient donc confirmer nos propres résultats.

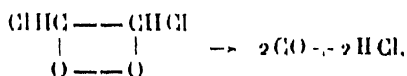
M. Lowry. — La théorie de MM. Moureu et Dufraisse a l'avantage que ces anticatalyseurs étant des agents réducteurs, elle les présente comme intervenant en s'oxydant. De la même manière on peut insister sur le fait que si des alcalis agissent comme catalyseurs, ils doivent réagir, en tant qu'alcalis, sur la substance dont la transformation est catalysée, tandis que les acides doivent intervenir en agissant sur un radical basique de la substance dont ils catalysent la transformation. Il est cependant plus difficile de comprendre comment le composé oxydé (par exemple la quinhydrone formée à partir de l'hydroquinone) peut être régénéré, comme il doit, en fait, l'être, puisque l'action est de caractère catalytique. Il serait intéressant de savoir si quelques peroxydes existent (analogues par exemple au peroxyde de la benzaldehyde) qui régénéreraient l'hydroquinone à partir de la quinhydrone, ou si l'on doit supposer que la réduction mutuelle des oxydes A (O) et B (O) est possible seulement dans le cas de formes instables et transitoires de ces composés.

M. Moureu. — La quinhydrone est un produit d'oxydation stable de l'hydroquinone. On a $B + O^2 \rightarrow BO$ stable (B étant ici le catalyseur, l'hydroquinone, et BO la quinhydrone). Par conséquent, à nos yeux, elle est perdue pour la catalyse (*voir* notre rapport, p. 566, *usure du catalyseur*). Tout comme M. Lowry, nous n'envisageons donc pas comme possible le retour de la quinhydrone à l'hydroquinone suivant l'une de nos équations. Et nous ne pensons pas qu'un peroxyde puisse produire ce retour de la quinhydrone à l'hydroquinone. Seul, ainsi que l'observe M. Lowry, est réductible par un peroxyde, ici A [O], un peroxyde B [O], forme transitoire instable, formé avec élévation du niveau énergétique du milieu $A + B + O^2$.

M. Chavanne. — Dans l'exposé de leur rapport, MM. Moureu

et Dufraisse ont attiré l'attention sur le fait que la propriété d'être autoxydable est en relation avec la fonction chimique de la substance mais dépend en outre de sa constitution; certains dérivés de substitution halogénés de l'éthylène s'oxydent spontanément avec grande énergie, alors que l'autoxydation de l'éthylène lui-même n'a pratiquement pas lieu. J'ai observé que cette propriété peut être liée aussi à la *configuration spatiale* de la molécule. Le bichloroéthylène symétrique *trans* (ébullition 48°,35) est autoxydable, alors que son stéréoisomère *cis* très pur ne l'est pas.

L'autoxydation de l'isomère *trans* est accompagnée de sa polymérisation, comme dans le cas de l'acroléine, et aussi de son isomérisation partielle en *cis*. Le *cis* pur, qui ne s'autoxyde pas, ne se polymérise pas et ne s'isomérise pas. L'oxydation du *trans* donne de l'acide chlorhydrique, dont l'exposé que vient de faire M. Staudinger me fait bien comprendre la formation suivant le schéma :

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{ClHC} & \text{———} & \mathrm{CHCl} \\ | & & | \\ \mathrm{O} & \text{———} & \mathrm{O} \end{array} \quad \rightarrow \quad 2\,\mathrm{CO} + 2\,\mathrm{HCl}.$$

Et les hydracides étant des catalyseurs énergiques de l'isomérisation réversible qui conduit à un état d'équilibre final

$$cis \rightleftarrows trans,$$

on s'explique que le *trans* s'isomérise spontanément, alors que le *cis* pur inoxydable est inerte; un phénomène analogue a été observé par M. Dufraisse chez les bromostyrolènes. Mais on peut se demander si la polymérisation est déclenchée par l'autoxydation ou bien s'il s'agit de deux phénomènes indépendants dont la simultanéité tient à une même particularité de configuration. Je désirerais demander à M. Moureu si des expériences décisives lui ont permis d'apporter une réponse définitive à cette question dans le cas de l'acroléine.

L'alcool stabilise le *trans* dichloroéthylène, agit comme un antioxygène et empêche sa polymérisation et son isomérisation, caractères qui, joints à sa propriété de former des azéotropiques avec des couples *cis-trans* d'éthyléniques halogénés, nous a permis, à mes collaborateurs et à moi, d'effectuer la résolution de plusieurs de ces couples.

Si c'est à l'intervention d'un peroxyde primaire que se déclenche la polymérisation, on se rend bien compte du caractère stabilisant de l'alcool par rapport à ce dernier phénomène, soit en considérant, avec MM. Moureu et Dufraisse, que l'alcool a pour rôle de détruire le peroxyde primaire actif, soit en faisant, avec MM. Perrin et Job, l'hypothèse qu'il raccourcit la vie moyenne de l'oxygène actif ou catalyse son retour à la forme inactive. Mais si les deux phénomènes de polymérisation et d'autoxydation sont indépendants, il faut admettre que l'alcool catalyse le retour des molécules actives de l'éthylénique à la forme passive.

Toutes conditions d'éclairement, de température, de concentration identiques, l'oxygène est un retardateur de la réaction d'addition du brome au bichlorure d'acétylène *cis*, et celle-ci peut être, dans un milieu bien privé d'oxygène, 50 à 100 fois plus rapide que dans l'air; elle est plus rapide dans l'air que dans l'oxygène pur (M^lle^ VERHOOGEN, *Thèse*, Bruxelles). Une action retardatrice analogue de l'oxygène a été constatée par Bruner dans la réaction de substitution du brome sur le toluène.

Vu la dissemblance de ces deux réactions et l'absence d'oxydation spontanée du *cis* dichloroéthylène, on doit chercher la cause, semble-t-il, de cette action antibrome de l'oxygène dans une destruction par l'oxygène d'une association primaire $A(Br^n)$ du composé organique et du brome, plutôt que dans une captation des molécules actives du composé organique par les molécules d'oxygène actif.

M. MOUREU. — M. Chavanne souligne avec raison l'importance de la configuration spatiale sur l'autoxydabilité d'une molécule. Et l'on sait combien est intéressant son apport personnel dans ce sujet.

Nous pouvons répondre d'une manière tout à fait catégorique à la question de savoir si la polymérisation est déclenchée par l'autoxydation ou s'il s'agit de deux phénomènes indépendants. Certaines polymérisations ne sont sûrement pas causées par l'autoxydation, tandis que d'autres, au contraire, le sont. Nous avons pu en faire la démonstration dans quelques cas (*voir* p. 577 et suivantes, de notre rapport). L'acroléine nous offre un exemple remarquable des deux sortes de transformations : 1° la condensa-

tion en ce que nous avons appelé résine soluble se produit certainement en dehors de toute action de l'oxygène (à la limite de précision que nous pouvons atteindre; il y en avait certainement moins de un cent-millième dans nos expériences), et, de plus, nous avons pu déterminer les catalyseurs qui déterminent cette condensation (alcalis, sels divers, etc.); 2° la condensation en résine insoluble, en l'absence de lumière, est sûrement due à l'oxygène.

Nous saisissons cette occasion pour insister sur les difficultés qu'il faut vaincre pour pouvoir se dire en droit d'affirmer que l'oxygène n'a pas d'action catalytique sur une transformation : *a.* tout d'abord, une première difficulté est de bien priver la substance d'oxygène; rappelons que des doses extraordinairement faibles, de l'ordre de un cent-millième, commencent à produire des effets appréciables sur l'acroléine; *b.* mais il ne suffit pas de priver d'oxygène libre un produit que l'on a manipulé à l'air; car il retient souvent de l'oxygène combiné (à l'état de peroxyde), et, par conséquent, sous forme active pour les condensations. On ne saurait donc être trop circonspect dans les conclusions à tirer d'expériences de ce genre. L'obtention d'un produit ne retenant sûrement pas un cent-millième d'oxygène est une opération des plus délicates.

Quant à la possibilité envisagée par M Chavanne d'expliquer l'action stabilisante de l'alcool sur le transdichloréthylène par désactivation de ce corps, elle ne nous semble pas à écarter *a priori*. Nous avons d'ailleurs envisagé la possibilité d'une action semblable de l'hydroquinone sur l'acroléine (p. 557 du rapport). Mais nous avons montré, dans ce cas, que le mécanisme prépondérant de l'action antioxygène était tout autre.

A propos des observations qu'il rappelle sur l'action retardatrice exercée par l'oxygène sur les réactions du brome, M. Chavanne suggère une théorie d'action antibrome analogue à notre action antioxygène. La possibilité d'étendre notre théorie à d'autres phénomènes de catalyse négative que l'action antioxygène ne nous paraît pas chimérique; et, comme bien l'on pense, nous y avons songé. Mais pour le moment, nous sommes forcés, vu le nombre considérable d'expériences que nous avons à faire dans le seul domaine de l'oxydation, de remettre à plus tard l'essai d'extension théorique et expérimentale à d'autres cas.

Signalons, à propos de ces actions empêchantes, que l'action perturbatrice exercée par l'oxygène sur les réactions est probablement beaucoup plus fréquente qu'on ne le pense généralement. Des faits de cet ordre ont déjà été indiqués çà et là. Nous nous proposons de revenir sur ce point dans des publications ultérieures.

M. BERTHOUD. — J'ai fait, avec M. Berger, des expériences sur la vitesse de bromuration du toluène à la lumière et constaté, comme M. Bruner, des résultats très irréguliers. Il ne me semble pas toutefois établi que l'oxygène en soit responsable. Bruner [1], en éliminant l'oxygène par ébullition, dans le vide, n'a pas notablement amélioré ses résultats; il ne les a régularisés qu'en ajoutant de l'iode.

Nous croyons, d'autre part, avoir observé que les irrégularités étaient plus ou moins grandes suivant la pureté du toluène.

Dans l'action du brome sur le stilbène ou l'acide cinnamique à la lumière, nous avons obtenu d'assez bonnes constantes en opérant en présence de l'air. Il est vrai que le mécanisme de la réaction est ici assez spécial; la lumière décompose les molécules de brome, et c'est le brome atomique qui réagit sur le composé éthylénique.

M. MOUREU. — A propos de la remarque de M. Berthoud, nous ne pouvons que rappeler l'observation sur laquelle nous avons insisté dans notre rapport et dans notre réponse à M. Chavanne, à savoir, que l'élimination totale de l'oxygène libre, quelque soin que l'on y ait apporté, peut ne pas supprimer les actions catalytiques de l'oxygène, parce qu'il reste de l'oxygène combiné (à l'état de peroxyde plus ou moins stable).

M. CHAVANNE. — Dans les expériences relatives à la bromuration du *cis* dichloroéthylène, ce sont des échantillons tirés d'une même masse de produit qui ont servi à la comparaison des vitesses de bromuration dans l'air, l'oxygène, l'azote et l'anhydride carbonique.

---

(1) BRUNER et CZARRECKI, *Bull. Ac. Sc. Cracovie*, 1911, p. 516.

M. BOESEKEN. — Qu'il me soit permis de poser encore une question à M. Moureu. Je me suis demandé s'il existait un rapport entre le caractère plus ou moins oxydable de l'antioxygène et son action inhibitrice sur l'oxydation d'autres substances oxydables.

J'ai fait, à cet effet, une petite étude sur la diminution de la vitesse de l'oxydation de l'huile de sésame en présence de la pyrocatéchine et de quelques-uns de ses dérivés; j'ai trouvé que les groupes, tels que l'éthyle, qui accélèrent en général l'oxydation de ce phénol, augmentent son action inhibitrice, tandis que les atomes et les groupes tels que Cl et NO^2, qui stabilisent le phénol vis-à-vis de l'oxygène, la diminuent. M. Moureu peut-il donner des indications à ce sujet ?

M. MOUREU. — M. Boeseken a fait, à propos de l'action antioxygène, des observations du plus haut intérêt. Et nous sommes particulièrement heureux de voir qu'elles viennent renforcer celles où nous nous sommes attachés à démontrer expérimentalement le lien étroit entre l'oxydabilité d'un corps et son pouvoir catalytique.

CATALYSE ET OXYDATION

PAR M. HENRY E. ARMSTRONG.

1. La manière dont doit être traité ce sujet dépend de la définition donnée au terme « catalyse ».

La *catalyse* doit-elle ou ne doit-elle pas être considérée comme synonyme de *transformation chimique en général ?*

2. Berzélius (1835), qui a inventé le mot et développé l'idée, réunissait sous le nom de *catalyseurs* des agents aussi variés que l'*acide sulfurique* (dans la fabrication de l'éther et l'hydrolyse de l'amidon), le *platine*, particulièrement sous forme spongieuse (dans la formation d'eau à partir du mélange tonnant et dans l'oxydation de l'alcool) et les *enzymes* (dans l'hydrolyse de l'amidon par la diastase). Tous ces agents ont en commun le pouvoir d'agir d'une manière réversible, si bien qu'il est possible de les récupérer intacts s'ils n'ont pas été abîmés par quelque réaction secondaire.

3. La nécessité de posséder une définition claire et limitative est rendue évidente par l'usage fréquent de l'expression : *catalyse de contact*, comme s'il existait différentes espèces de catalyse.

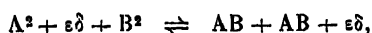
Cet emploi du complément « catalyse de contact » est tout au moins superflu, puisque toutes les réactions chimiques nécessitent le contact des réactifs, quel que soit leur caractère. Si cette expression a un sens, ce ne peut être que celui de réaction chimique en général, pour laquelle nous n'avons besoin d'aucun autre terme spécifique.

4. Je propose de réserver le terme « catalyse » aux réactions *qui se passent sur des surfaces solides et qui sont influencées par elles :* en d'autres termes, le catalyseur est, ou bien une surface

solide d'une certaine étendue, ou bien un agent particulier en poudre fine, qui est en suspension et non plus en dissolution. J'ai particulièrement développé ce point de vue dans une récente conférence à la Société de Chimie industrielle anglaise (Messel Lecture, *Journal of the Soc. chem. Industr.*, 1922).

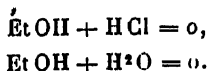
5. Depuis 1885, j'ai toujours soutenu la thèse que la réaction chimique est un processus électrolytique. Suivant cette théorie, les électrolytes en solution peuvent réagir directement, tandis que les réactions entre non-électrolytes constituent un processus indirect, causé par la présence d'un électrolyte qui agirait sur les substances capables de réagir par son intermédiaire, à cause du pouvoir de cet électrolyte de réunir tout cet ensemble en un circuit conducteur. J'appellerai cet agent le *déterminant* . c'est nécessairement un électrolyte.

6. D'une manière générale, cette action mutuelle peut être représentée par l'équation

$$A^2 + \varepsilon\delta + B^2 \rightleftharpoons AB + AB + \varepsilon\delta,$$

où $\varepsilon\delta$ est l'électrolyte déterminant.

7. J'ai étudié particulièrement la formation et la nature des électrolytes dans de nombreuses communications à la Royal Society et autre part [1].

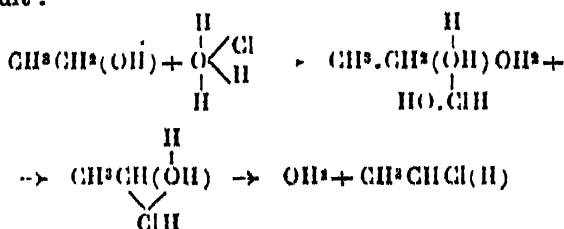
8. Donnons un exemple concret : l'alcool et l'acide chlorhydrique ne réagissent pas, sauf en présence d'eau

$$\text{Et OH} + \text{HCl} = 0,$$
$$\text{Et OH} + H^2O = 0.$$

Mais l'acide chlorhydrique et l'eau forment ensemble un électrolyte. Le mode de réaction en présence de ce complexe

(1) *Proceedings* 1886, 40, 263, 1902, 70, 99; A, t. 78, 1907, p. 264, A, t. 79, 1908, p. 586; A, t. 81, 1910, p. 80; A, t. 84, 1912; A, t. 86, 1914, p. 604, A, t. 90. 191 , p. 73, A, t. 103, 1923, p. 610. — *British Association Report* 1885. *J. Chem. Soc.*, 1895, 1122.

électrolytique est peut-être moins direct et plus compliqué qu'on ne le suppose généralement. Peut-être la réaction se passe-t-elle comme suit :

$$CH^3CH^2(O\dot{H}) + \overset{H}{\underset{H}{O}}\!\!<\!\!{}^{Cl}_{H} \rightarrow CH^3.CH^2(\overset{H}{\underset{HO.ClH}{OH}})OH^2 +$$

$$\rightarrow CH^3CH(\overset{H}{\underset{ClH}{OH}}) \rightarrow OH^2 + CH^3CHCl(H)$$

(H est l'atome d'hydrogène qui est supposé remplacer le groupement OH de l'alcool). Un tel processus se trouve peut-être à la base de l'inversion de Walden.

9. Avec le postulat du paragraphe 5 à l'esprit, j'ai pu prédire dès 1885, non seulement que l'oxygène et l'hydrogène sont incapables de réagir spontanément, mais que l'eau seule n'est pas un *déterminant suffisant* : l'eau doit être impure, c'est-à-dire constituer un conducteur électrolytique. Cette prédiction a été vérifiée par H.-B. Baker.

10. Le critère précédent est simple. La vérité de ce postulat a été vérifiée expérimentalement en de nombreuses occasions, particulièrement par H.-B. Baker, dont les recherches, conduites d'une manière magistrale, ne sont pas du tout appréciées autant qu'elles devraient l'être. J'ai été amené de la sorte à affirmer que les gaz sont incapables de réagir entre eux, si ce n'est en présence d'un déterminant liquide, sinon d'un catalyseur. En partant de ce point de vue, il est facile d'interpréter le travail de Aitken sur la condensation de l'hydrone x (OH^2) en eau (OH^2) x.

11. La distinction principale à faire entre les réactions catalytiques et celles qui ont lieu dans un milieu complètement liquide est la suivante : dans ces dernières, la réaction se ralentit au fur et à mesure que la concentration diminue, tandis qu'en présence d'un catalyseur, la vitesse de réaction reste constante pendant une période considérable; elle paraît indépendante de la concentration *dans la solution*, ce qui est dû à l'influence attractive exercée

par le catalyseur et à la concentration uniforme et invariable de l'hydrolyte à sa surface.

12. Je pense depuis longtemps, et l'évidence en faveur de cette interprétation croît journellement, que les soi-disant réactions gazeuses ont toujours lieu sur les surfaces avec lesquelles sont en contact les gaz réagissants (plus le déterminant nécessaire) : la surface joue le rôle de catalyseur en attirant et en retenant le déterminant. On peut se demander si les études approfondies de Moureu et Dufraisse ne fournissent pas de nouvelles preuves à l'appui de cette manière de voir. Dans certains cas, les substances dont ils ont fait usage pour arrêter l'oxydation de l'acroléine sont d'une si faible volatilité qu'elles ne doivent avoir été présentes qu'à doses très faibles dans le gaz au-dessus du liquide. S'il en est bien ainsi, on peut supposer que l'oxydation ne se produit qu'à l'état liquide. Tout dépend de la proportion de catalyseur négatif (inhibiteur) nécessaire.

13. Le rôle du catalyseur ne nous apparaît pas encore clairement : doit-il faire partie du circuit ou sert-il tout simplement à attirer ou retenir le déterminant au contact des substances dont celui-ci favorise la réaction?

14. Dans le cas de l'hydrogène et de l'oxygène réagissant sur une surface de platine, on peut se demander si le platine est accouplé aux deux gaz en des points adjacents, le déterminant jouant le rôle d'un conducteur électrolytique entre les deux; ou bien, si le déterminant adhère tout simplement au platine et est concentré à sa surface, les deux gaz étant attirés vers celui-ci, et formant ainsi le circuit dans lequel se produit la transformation.

15. L'ensemble des faits connus semble favoriser la première interprétation. Ainsi, le platine a une influence sur la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène, mais non pas sur celle de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. L'oxyde de carbone et les vapeurs de différents hydrocarbures ont même une action protectrice et préventive et paraissent déplacer l'oxygène et l'hydrogène qui se trouvent retenus sur une surface de platine. Il se pourrait égale-

ment que l'oxyde de carbone soit davantage attiré par le déterminant liquide. Il est presque impossible d'admettre qu'un de ces gaz monopolise toute la surface; en fait, le comportement de l'oxyde de carbone est particulier à beaucoup de points de vue et nécessite une discussion spéciale (*voir* § 27 et suivants).

16. Les renseignements sur ce point peuvent être trouvés dans des observations récentes concernant l'action de l'hydrogène sur l'oxygène en présence d'argent et d'or (D.-C. Chapman, J.-E. Ramsbottom et G.-G. Trotman, *Roy. Soc. Proc.*, A, 197, 92).

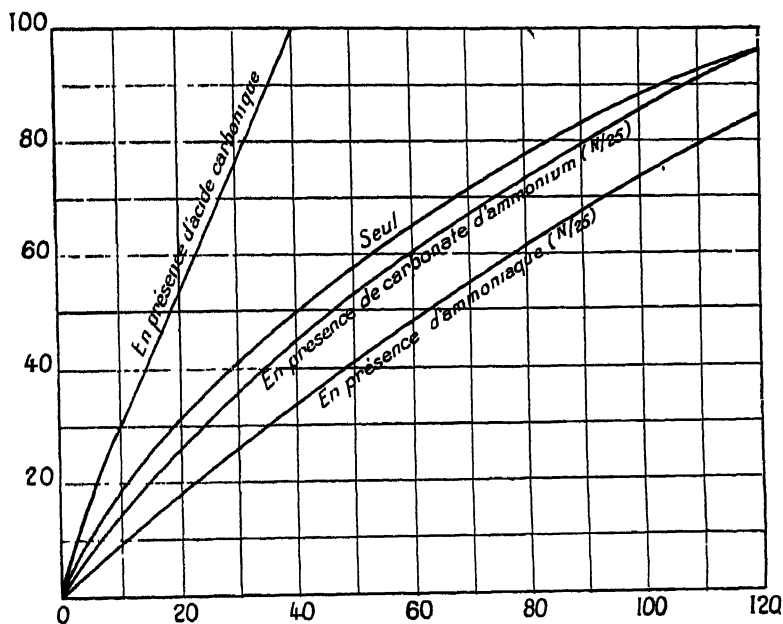
Bone et Wheeler ont montré que ces deux métaux sont plus actifs après avoir été chauffés dans l'hydrogène, mais non dans l'oxygène. Chapman et ses collaborateurs montrent que l'oxygène absorbé agit comme inhibiteur, ce qui est dû, semble-t-il, à la formation d'un film d'oxyde métallique; tandis que l'hydrogène absorbé n'a pas d'action appréciable sur l'activité du métal. De plus, ils ont trouvé que les deux gaz réagissent même à la température ordinaire en présence d'une couche mince d'argent déposée à la surface intérieure du récipient qui les contient.

17. On peut expliquer l'action inhibitrice du film d'oxyde en supposant que celui-ci étant fortement alcalin fixe les traces d'acide qui, normalement, serviraient d'électrolyte déterminant.

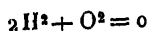
L'argent agit-il comme catalyseur simplement en ce qu'il attire l'électrolyte déterminant et les deux gaz à la surface, ou bien parce que l'un ou l'autre ou les deux gaz sont absorbés? C'est là une question qui doit rester ouverte.

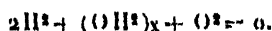
18. L'activité spéciale des catalyseurs due à leur caractère particulier (*voir* § 4) peut être attribuée à l'influence qu'ils exercent en maintenant une haute concentration superficielle des substances réagissantes. Pour cette raison, la première action, exercée par un enzyme pendant la période de début qui possède une durée considérable, se produit à vitesse constante. A la longue, les produits de la réaction s'accumulent et la réaction inverse se produit à un degré appréciable, ou encore l'enzyme est neutralisé ou endommagé par les produits de la réaction; c'est alors seulement que la vitesse de la réaction diminue percepti-

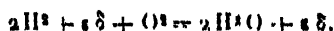
blement. Ceci est bien illustré par les courbes suivantes, montrant de quelle manière l'urée est hydrolysée par l'uréase, suivant que s'accumule l'ammoniaque produite dans la réaction et qui endom-

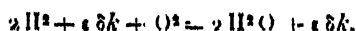
mage l'enzyme, puisque la réaction n'est pas sensiblement réversible, ou bien que l'ammoniaque est neutralisée par un acide trop faible pour abîmer l'enzyme.

19. Les enzymes ont une activité particulière et strictement sélective; pour cette raison, ils constituent une catégorie spéciale de catalyseurs. Ils agissent donc sur l'hydrolyse d'hydrolytes spécifiques, mais il n'y a aucune raison de considérer leur action hydrolytique comme obéissant à des lois particulières.

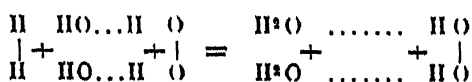
20. Pour rendre mon argumentation plus claire, il sera bon de me résumer et d'examiner de plus près la formation d'hydrone à partir d'hydrogène et d'oxygène. Si l'on admet notre postulat du paragraphe 5, ces gaz étant non conducteurs ne peuvent réagir entre eux.

$$2H^2 + O^2 = o$$

D'après le même postulat, même la présence d'eau sera insuffisante

$$2H^2 + (OH^2)x + O^2 = 0.$$

La réaction ne pourra se passer qu'en présence d'un déterminant électrolytique

$$2H^2 + \varepsilon\delta + O^2 = 2H^2O + \varepsilon\delta.$$

Or, le déterminant ne sera un électrolyte que s'il existe à l'état liquide; de plus, la formation du liquide semble dépendre d'un noyau de condensation, c'est-à-dire d'une surface; il est donc à prévoir qu'aucune réaction ne se produira, sauf en présence d'un catalyseur (k)

$$2H^2 + \varepsilon\delta k + O^2 = 2H^2O + \varepsilon\delta k.$$

21. Enfin, comme la réaction mutuelle se produit dans un circuit électrolytique, l'hydrogène n'est oxydé qu'indirectement, tandis que l'oxygène est hydrogéné

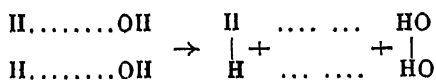
$$\begin{matrix} H & HO\ldots H & O \\ | + & & + | \\ H & HO\ldots H & O \end{matrix} = \begin{matrix} H^2O & \ldots\ldots & HO \\ + & & + | \\ H^2O & \ldots\ldots & HO \end{matrix}$$

Cet exemple montre que l'oxydation est, non pas un effet direct, mais un effet indirect de *dépolarisation*.

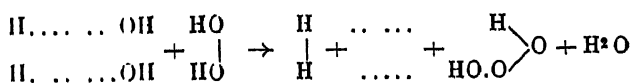
22. On peut se demander si l'eau elle-même à l'état liquide ne doit pas être classée parmi les catalyseurs. Dans les réactions précédentes, l'eau n'apparaît que comme une partie du déterminant électrolytique et doit nécessairement être considérée comme présente à l'état liquide.

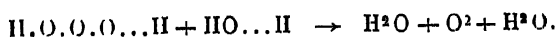
Supposons, cependant, que dans un mélange entièrement gazeux, sous l'action d'une décharge électrique, un nombre suffisant de molécules d'hydrone soient mises en contact temporairement et forment des gouttelettes liquides : celles-ci suffiraient-elles à produire une réaction indépendamment de toute surface solide ? Il est possible qu'elles y suffiraient *si* des gouttelettes étaient formées dans de telles conditions. Mais l'eau n'agirait pas alors comme catalyseur, mais simplement comme partie

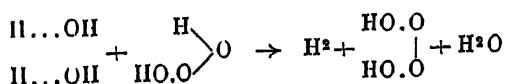
du déterminant : la vitesse de transformation n'augmenterait pas comme elle le fait sous l'influence de catalyseurs solides.

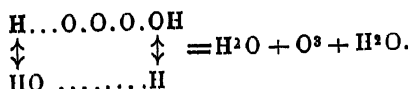
23. Ce raisonnement peut être appliqué au processus inverse : l'électrolyse d'eau acidulée entre électrodes de platine ; on admettra que le perhydrone des produits durant le premier stade de la réaction,

$$\begin{matrix} H.......OH \\ H.......OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} .... \\ \\ .... \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ | \\ HO \end{matrix}$$

subit lui-même une hydroxylation se pendant le second stade

$$\begin{matrix} H.......OH \\ H.......OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ | \\ HO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} ..... \\ \\ ..... \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ HO.O \end{matrix}\!\!>\!O + H^2O$$

L'oxoperhydrone ainsi formé sera alors décomposé en oxygène et hydrone, subissant peut-être la même décomposition qu'un électrolyte binaire

$$H.O.O.O...H + HO...H \rightarrow H^2O + O^2 + H^2O.$$

Si nous augmentons la force électromotrice ou la densité de courant et que la rapidité de la réaction augmente suffisamment, l'oxoperhydrone pourra être hydroxylé à son tour

$$\begin{matrix} H...OH \\ H...OH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ HO.O \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow H^2 + \begin{matrix} HO.O \\ | \\ HO.O \end{matrix} + H^2O$$

L'ozone peut être considéré comme formé par l'hydrolyse d'un dioxoperhydrone (peut-être sous la forme d'un électrolyte *composé*) soit

$$\begin{matrix} H...O.O.O.OH \\ \updownarrow \qquad\qquad \updownarrow \\ HO.......H \end{matrix} = H^2O + O^3 + H^2O.$$

De la même façon, quand on électrolyse des solutions d'acide sulfurique concentré, il se forme des peracides qui, à leur tour, suivant les conditions, donnent lieu à la formation par hydrolyse de perhydrone, d'oxygène ou d'ozone.

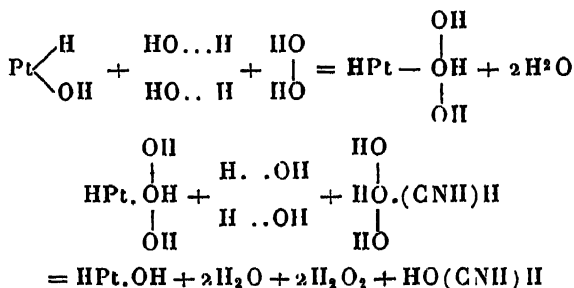
24. Les phénomènes d'oxydation peuvent, en général, être interprétés de la même manière.

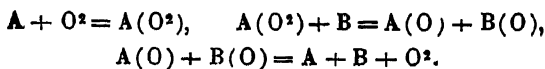
25. L'action des antioxygènes (oxydation arrêtée ou retardée) que Moureu et Dufraisse ont étudiée d'une façon si complète durant ces dernières années semble pouvoir être interprétée logiquement si l'on considère ce phénomène comme entraînant l'hydroxylation alternativement positive et négative de composés oxydables concurrents ou antagonistes (effets d'interférence ou effets antagonistes).

J'ai depuis longtemps considéré l'action inhibitrice de l'acide cyanhydrique sur la décomposition du perhydrone par le platine ou par la levure, comme étant due à la formation en premier lieu de perhydrols et ensuite à leur réaction réversible d'après le schéma suivant :

$$\mathrm{Pt}\begin{matrix}\diagup \mathrm{H}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{HO\ldots H}\\ \mathrm{HO\ldots H}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{HO}\\ |\\ \mathrm{HO}\end{matrix} = \mathrm{HPt}-\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ |\\ \mathrm{OH}\\ |\\ \mathrm{OH}\end{matrix} + 2\mathrm{H^2O}$$

$$\mathrm{HPt.}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ |\\ \mathrm{OH}\\ |\\ \mathrm{OH}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{H.\;.OH}\\ \mathrm{H\;..OH}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{HO}\\ |\\ \mathrm{HO.(CNH)H}\\ |\\ \mathrm{HO}\end{matrix}$$

$$= \mathrm{HPt.OH} + 2\mathrm{H_2O} + 2\mathrm{H_2O_2} + \mathrm{HO(CNH)H}$$

26. En résumé, les actions mutuelles que je viens de décrire ont le même effet que celles postulées par Moureu et Dufraisse, la différence principale étant que le processus est plus clairement défini, puisqu'il est représenté comme étant de nature électrolytique à tous les stades. Généralement, Moureu et Dufraisse supposent que la substance est d'abord oxydée à l'état d'un peroxyde A (O^2) dont l'oxygène est ensuite transporté sur le corps inhibiteur de manière à former un second peroxyde B (O); le premier peroxyde étant réduit lui-même à l'état d'un autre peroxyde A (O), on revient aux molécules originelles par la réaction mutuelle de ces deux peroxydes antagonistes

$$\mathrm{A} + \mathrm{O^2} = \mathrm{A(O^2)}, \qquad \mathrm{A(O^2)} + \mathrm{B} = \mathrm{A(O)} + \mathrm{B(O)},$$
$$\mathrm{A(O)} + \mathrm{B(O)} = \mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{O^2}.$$

Dans leur récente communication à la Société chimique, Moureu et Dufraisse considèrent évidemment comme probable que le

platine, agissant comme porteur d'oxygène, oxyde simultanément des molécules d'hydrogène et des gaz *nocifs* (H^2, CO, $C^2 H^4$, etc.), de manière à former deux peroxydes antagonistes qui réagissent ensuite en se réduisant l'un l'autre.

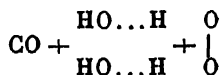
L'oxydation des deux substances oxydables est effectuée et doit s'effectuer dans le même circuit électrique, l'une d'elles agissant comme dépolarisateur qui élève le potentiel de la quantité nécessaire : sans quoi, ou bien l'une des substances ne serait pas oxydée du tout ou bien l'antagonisme serait incomplet.

27. Prenons comme exemple l'oxyde de carbone. Je me suis souvent étonné du comportement particulier de ce gaz, et cela déjà quand j'ai lu pour la première fois le séduisant Mémoire de Grove sur sa pile de gaz (vers 1870) et les observations plus anciennes, mais plus complètes de Faraday sur le pouvoir catalytique du platine, recherches dont il résulte que l'oxyde de carbone ne peut être, comme l'hydrogène, accouplé à l'oxygène pour former une pile.

Vint ensuite la découverte de H.-B. Dixon sur l'incombustibilité du gaz oxyde de carbone sec et sur l'augmentation de vitesse de l'onde explosive quand la proportion de vapeur d'eau est augmentée jusqu'à un certain maximum.

J'ai discuté ce problème plus d'une fois, notamment en 1904, dans une brève communication à la Royal Society sur *The retardation of combustion by oxygen* (*Roy. Soc. Proc.*, 74, 86); on y examine les expériences de Dixon concernant les effets retardateurs exercés par excès d'oxygène sur la vitesse de combustion de l'hydrogène, ainsi que les observations analogues de Bone et Stocking sur la combustion de l'éthane.

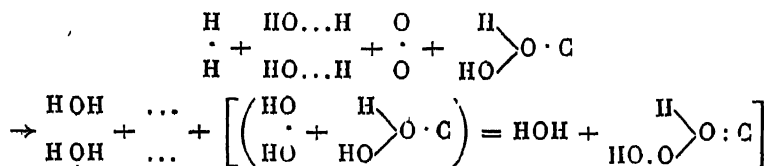
28. Si l'on accepte l'hypothèse qui se trouve à la base de la théorie exposée dans le présent essai, si l'on admet donc que l'oxydation de l'oxyde de carbone est un phénomène qui entraîne l'électrolyse de l'eau

$$CO + \begin{matrix} HO\ldots H \\ HO\ldots H \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

cette réaction ne doit pas pouvoir se produire au contact d'une

surface de platine à la température ordinaire; en effet, la chaleur d'oxydation de l'oxyde de carbone est inférieure à celle de l'hydrogène et la réaction serait donc endothermique.

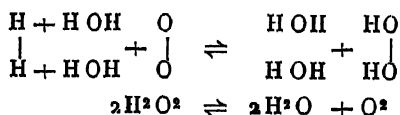
29. La combustion de l'oxyde de carbone n'est probablement jamais un *effet direct*, mais est causée par la présence d'une petite quantité d'hydrogène, agissant comme adjuvant et qui serait produit au début de la réaction quand on enflamme le mélange combustible ou quand on y fait passer une décharge électrique.

$$\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \cdot\\ \mathrm{H}\end{array} + \begin{array}{c}\mathrm{HO\ldots H}\\ \\ \mathrm{HO\ldots H}\end{array} + \begin{array}{c}\mathrm{O}\\ \cdot\\ \mathrm{O}\end{array} + \begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{HO}\end{array}\!\!>\mathrm{O\cdot C}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c}\mathrm{HOH}\\ \mathrm{HOH}\end{array} + \begin{array}{c}\ldots\\ \ldots\end{array} + \left[\left(\begin{array}{c}\mathrm{HO}\\ \cdot\\ \mathrm{HO}\end{array} + \begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{HO}\end{array}\!\!>\mathrm{O\cdot C}\right) = \mathrm{HOH} + \begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{HO.O}\end{array}\!\!>\mathrm{O:C}\right]$$

30. Comme je le disais en 1904, il faut se rappeler que la stabilité des molécules d'hydrogène et d'eau diminue quand la température s'élève, tandis que la stabilité du peroxyde d'hydrogène doit passer par un maximum à haute température, sa formation à partir d'oxygène et d'eau étant un phénomène endothermique.

On peut donc supposer que l'eau est facilement oxydée aux températures obtenues lors d'une combustion. Cependant, si la formation d'eau est considérée comme entraînant les réactions

$$\begin{array}{c}\mathrm{H + HOH}\\ |\\ \mathrm{H + HOH}\end{array} + \begin{array}{c}\mathrm{O}\\ |\\ \mathrm{O}\end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c}\mathrm{HOH}\\ \\ \mathrm{HOH}\end{array} + \begin{array}{c}\mathrm{HO}\\ |\\ \mathrm{HO}\end{array}$$

$$2H^2O^2 \rightleftharpoons 2H^2O + O^2$$

il en résulte que l'eau et l'oxygène vont se neutraliser l'un l'autre : si bien que, lors de l'explosion de gaz tonnant, il y aura un déficit d'oxygène : ceci sera dû à sa transformation en peroxyde d'hydrogène, corps qui doit être regardé à haute température comme un agent d'oxydation relativement sinon absolument inactif en comparaison de l'oxygène.

D'autre part, s'il y a un excès d'oxygène, la concentration de l'eau qui est le véritable catalyseur sera plus ou moins limitée par suite de l'oxydation de l'eau à l'état de peroxyde d'hydrogène.

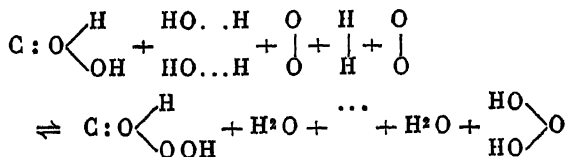
31. On pourrait discuter pour savoir si les réactions décrites au paragraphe 30 peuvent se produire aussi facilement à la surface du platine froid, s'il n'était pas connu que le platine cause la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène.

Il n'y a pas de raison de supposer que, dans de telles conditions, l'oxyde de carbone ne puisse pas faire partie du circuit électrique comme dépolarisant. La différence d'allure aux températures basses et hautes est donc probablement la conséquence de différence de stabilité de l'un ou l'autre des composés réagissants.

32. Quant à la forme dans laquelle l'oxyde de carbone entre dans le circuit de réaction, il n'est pas improbable que ce soit sous forme de l'hydrol $C:O\langle^{H}_{OH}$ plutôt que de l'acide formique. Un tel composé serait évidemment peu stable ; la nécessité d'un haut pourcentage de vapeur d'eau pour assurer la combustion de l'oxyde de carbone à une vitesse maximum, pourrait être expliquée par une hypothèse suivant laquelle la présence en proportion suffisante de cet hydrol ne pourrait être obtenue que de cette façon.

33. Le produit immédiat d'hydroxylation de $C:O\langle^{H}_{OH}$ serait le perhydrol $C:\overset{\overset{H}{|}}{O}-\underset{\underset{OH\ H}{\wedge}}{OH}$ une combinaison encore moins stable. A la température ordinaire sur une surface de platine immergée dans une atmosphère d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'hydrone, ce perhydrol aurait comme antagoniste un hydroxyperhydrone correspondant ou oxoperhydrol et tous deux réagiraient l'un sur l'autre en se détruisant mutuellement

$$C:O\langle^{H}_{OH} + \begin{matrix} HO.\ .H \\ HO\ldots H \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$$

$$\rightleftharpoons C:O\langle^{H}_{OOH} + H^2O + \cdots + H^2O + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\rangle O$$

34. A haute température, ces perhydrols ne se formeraient plus et la combustion directe de l'oxyde de carbone se produirait

sans leur intervention et très facilement, avec l'aide de l'hydrogène agissant comme dépolarisant.

35. Il faut citer encore un autre cas de protection en apparence anormale contre les phénomènes d'oxydation, celui que nous offre l'*acier inoxydable* et l'alliage d'introduction plus récente qu'on appelle la *staybrite*. Le premier de ces alliages est un acier au chrome, le second un alliage de fer, nickel et chrome aussi purs que possible. L'action protectrice de l'acide chromique contre l'oxydation du fer est bien connue. On peut supposer que, dans un alliage de fer avec le chrome, où leur répartition serait convenable, ces deux métaux subissent une oxydation superficielle à l'état de perhydrol, qui agirait d'une manière réversible : si bien qu'une couche d'une épaisseur tout au plus moléculaire serait affectée, formant un enduit protecteur qu'on pourrait comparer à la couche unimoléculaire d'oxyde qui protège la surface de l'aluminium, métal encore beaucoup plus sensible.

36. On pourrait suggérer encore que l'influence de certaines matières colorantes qui empêchent une plaque photographique non développée de se voiler pourrait être due à la production de perhydrol antagoniste par hydroxylation simultanée de la couche sensible et de la matière colorante.

37. Enfin, il ne sera pas déplacé de citer le cas des *oxydases*. On parle généralement de ces substances comme si c'étaient des enzymes, mais les oxydases ne sont aucunement comparables à ceux-ci, puisque leur action est sélective. Ces oxydases sont sélectives, seulement en ce sens que ce sont des agents efficaces pour l'oxydation de composés d'un certain type particulier. Ainsi, la tyrosinase produira non seulement l'oxydation de la tyrosine, mais aussi de composés phénoliques du même type. Ceci est également vrai des organismes oxydants tel que les *bacterium aceti et xylinum*. L'allure du *bacterium aceti* est tout à fait particulière : actif à l'égard des alcools éthylique et propylique N, il n'a aucune action sur les alcools méthylique et isopropylique. Actuellement, nous savons si peu de la marche du phénomène, qu'il est impossible de tenter une interprétation précise de ces particularités : tout

au plus pourrait-on suggérer qu'elles sont dues à la fois à des différences de configuration et de potentiel dans les systèmes considérés; il est clair aussi qu'il faut songer à quelque chose de plus qu'à l'oxydation simple et directe de l'alcool. Peut-être aurons-nous plus de succès dans l'interprétation de telles réactions le jour où nous ne raisonnerons plus dans un plan, mais où nous aurons des idées nettes sur la configuration spatiale des molécules.

Les oxydases doivent donc être séparés de la catégorie des enzymes et considérés comme de simples catalyseurs au même titre que le noir de platine.

38. Bien d'autres phénomènes mystérieux pourraient sans doute être interprétés à l'aide des principes développés dans cet essai. *L'allure spéciale du phosphore en est un exemple typique*, spécialement la relation existant entre l'apparition de la luminosité et la pression partielle de l'oxygène présent et le phénomène de luminosité intermittente que Lord Rayleigh a récemment signalé. Il serait peu utile de développer ce sujet, aussi longtemps que nous n'en connaîtrons pas beaucoup plus sur les différentes étapes du phénomène d'oxydation qui est sans doute bien aussi compliqué que celui de l'action de l'acide nitrique sur les métaux.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. H.-E. ARMSTRONG.

M. Moureu. — Dans son rapport si plein d'idées profondes, M. le professeur Armstrong, rappelant les recherches que j'ai exécutées avec M. Dufraisse, relativement à l'action inhibitrice qu'exercent certaines substances sur l'autoxydation de l'acroléine, se demande si l'oxydation n'a pas lieu exclusivement sur l'acroléine liquide à l'exclusion de sa vapeur.

J'indiquerai, à ce propos, un détail expérimental. Dans le tube barométrique deux fois recourbé à sa partie supérieure qui porte l'ampoule à acroléine, un phénomène parasite se produit bientôt, consistant dans la condensation d'un peu d'acroléine à la surface du mercure, et alors l'acroléine qui a distillé, étant évidemment privée de son protecteur, l'hydroquinone, par exemple, pratiquement non volatile dans ces conditions, s'oxyde comme le révèle l'ascension du mercure dans le tube. Cela nous empêche de donner, pour le moment, une réponse à la question posée par M. Armstrong. Nous espérons, par la mise en œuvre d'un dispositif expérimental particulier, pouvoir le faire ultérieurement.

A l'appui de la thèse générale de la réaction chimique de M. Armstrong et, en particulier, de la nécessité de la présence d'une trace d'eau dans beaucoup de réactions, je me permettrai de rappeler quelques expériences très frappantes de Moissan et beaucoup moins connues que celles de Dixon et de Baker, qui remontent à quelque 25 ans.

En 1899, Moissan a démontré que le fluor sec n'attaquait pas le verre à la température ordinaire, mais que l'attaque se produisait en présence d'une trace d'acide fluorhydrique. Cet acide, attaquant les silicates du verre, fournit une petite quantité d'eau que le fluor décompose en reproduisant l'acide fluorhydrique qui peut ainsi poursuivre son action décomposante.

Entre -85° et $+54^\circ$, l'hydrure de potassium ne se combine pas à l'anhydride carbonique absolument sec. Dans cet intervalle de température, la trace d'eau, correspondant à la tension de vapeur de la glace à -85°, suffit pour déterminer la réaction.

Le gaz acétylène sec ne réagit sur l'hydrure de potassium que lorsque la température atteint $+42^{\circ}$. Si le gaz acétylène contient une trace d'eau, la réaction peut se produire à la température ordinaire.

M. Armstrong rappelle qu'il a proposé antérieurement, pour expliquer l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique, du platine employé comme catalyseur de la décomposition de l'eau oxygénée, une explication analogue à celle que nous avons conçue pour interpréter les actions antioxygènes. Nous regrettons de n'avoir pas eu connaissance de ce travail que nous n'aurions pas manqué de signaler.

M. Job. — J'insiste sur l'intérêt que présente la théorie de l'oxydation développée par M. Armstrong, théorie qui invoque la formation d'un complexe entre le corps oxydable, l'eau et l'oxygène. Mais la théorie de M. Armstrong a été plus d'une fois présentée sous une autre forme et exagérée dans ses conséquences. M. Traube et après lui Engler semblent supposer que dans tous les cas d'autoxydation au sein de l'eau, le phénomène primaire est la décomposition de l'eau, $A + H^2O \rightarrow AO + H^2$ et que l'apparition d'oxygène actif s'explique toujours par l'oxydation de l'hydrogène naissant $H^2 + O^2 \rightarrow H^2O^2$.

J'ai mis cette hypothèse en défaut par les expériences suivantes. Si l'on prépare un cobaltotartrate ou un manganotartrate alcalin en solution avec du tartrate de soude et qu'on ajoute un excès d'alcali, on obtient deux réactifs spontanément oxydables. Le cobalt en changeant de valence donne un complexe cobaltique vert, et le manganèse donne un complexe manganique violet. Mais on peut réaliser l'oxydation de deux manières, soit en agitant les réactifs dans l'oxygène, soit en les agitant dans l'oxyde azotique (ce dernier gaz se réduit alors en donnant N^2O). Or, dans le premier cas, le réactif cobalteux s'oxyde 50 fois moins vite que le réactif manganeux. Dans le second cas, au contraire, il s'oxyde 10 fois plus vite que lui. Il est donc impossible d'admettre une même réaction primaire donnant l'hydrogène comme autoxydateur commun. Au contraire, supposons que dans un cas l'hydro-

gène, et dans l'autre cas l'oxyde azotique *se fixent d'abord sur les réactifs*, nous nous expliquons alors qu'en passant de l'un à l'autre gaz le rapport des vitesses puisse être tout à fait changé.

M. Barger. — Je voudrais demander à M. H.-E. Armstrong, à propos du paragraphe 19 de son rapport ce qu'il pense relativement à la spécificité des enzymes. Considère-t-il qu'un estérase unique peut hydrolyser différents éthers-sels; qu'une seule ou bien diverses trypsines agissent sur les différentes matières protéiques ou toujours sur des liaisons identiques dans la molécule de la protéine ?

M. H.-E. Armstrong. — La comparaison des estérases est difficile à faire à cause de l'effet nuisible de l'acide produit. Pour les β-glucosidases, je pense qu'il y a identité des enzymes qui agissent sur différents glucosides. Dans les molécules de protéine, je suppose qu'il existe des liaisons semblables. Je compare les enzymes de la même classe aux différentes hémoglobines, ayant chacune les mêmes hématines, mais des globéines différentes

M. Von Euler. — En réponse à M. Barger, je désire attirer votre attention sur les travaux de Willstätter et Kühn et de Josephson concernant la spécificité des enzymes hydrolytiques, particulièrement des glucosidases.

Les vues antérieures d'après lesquelles il existe différents glucosidases agissant chacun sur un substrat spécial ont été corrigées à la suite des recherches concernant l'influence qu'exerce sur la vitesse totale l'affinité entre enzymes et substrats. De même que l'affinité change de glucoside à glucoside, un même β-glucosidase manifeste différentes affinités avec différents substrats.

Pour ce qui concerne l'hydrolyse des esters, il est probable que deux groupes d'enzymes existent : les estérases agissant sur les esters inférieurs et les lipases agissant sur les graisses.

M. Swarts. — M. Armstrong est certainement parmi les chimistes l'un des semeurs d'idées les plus féconds.

Il s'est fait notamment le champion de la théorie des molécules H^2 O simples (hydroles), par opposition aux molécules polymérisées (eau). Ne pourrait-on admettre qu'il existe dans l'eau

un type de chaîne

......HO......H......HO. ..H.... .HO...... etc.,

ce qui permettrait d'expliquer la vitesse anormale de l'ion hydroxyl. Celui-ci ne devrait pas cheminer au sein du liquide, mais se séparerait tout simplement à l'extrémité de cette chaîne.

M. H.-E. Armstrong. — M. Swarts exprime ma pensée très exactement.

M. Von Euler. — Les vues de M. Swarts sur la migration singulière des ions H et OH′ sont parfaitement en accord avec le fait que cette grande différence entre la migration des ions H et OH et les autres ions disparaît dans les autres solvants, par exemple dans l'alcool méthylique.

L'ADSORPTION
EN RELATION AVEC LA CATALYSE ET LES ACTIONS ENZYMIQUES

Par M. J. DUCLAUX.

Les rapports de l'adsorption et de la catalyse, ceux de la catalyse et des actions enzymiques, et enfin l'application dans ce domaine des conceptions photochimiques et le rôle de l'activation ont fait l'objet de nombreux travaux qui n'ont pas apporté de solutions universellement acceptées. On pourrait presque dire que nous sommes, en ce qui concerne ces relations, plus riches de théories que de faits, car si les faits sont très nombreux, ils fournissent bien rarement un argument probant dans un sens plutôt que dans l'autre.

Pour cette raison, il ne paraît pas très utile pour le moment de passer en revue toutes les théories, d'autant moins que cette étude, déjà faite bien souvent, n'a pas jusqu'ici conduit à une conclusion. Il m'a semblé qu'il serait peut-être préférable de mettre en lumière quelques points particuliers et d'insister sur quelques notions qui ne fournissent pas, bien entendu, de solution générale du problème de la catalyse, mais qui peuvent être applicables dans certains cas. Ces notions, d'ailleurs, ne sont pas nouvelles; je demande qu'on ne voie dans ce qui suit qu'un essai de coordination d'idées anciennes, dans lequel, de plus, une part très large est encore laissée à l'hypothèse. Les vérifications numériques, auxquelles tout doit nécessairement aboutir, sont peu nombreuses encore; mais ceci est, il faut bien l'avouer, un caractère commun de toutes les théories touchant de près ou de loin au mécanisme des réactions.

1. *Développement de la conception chimique de certains phénomènes physiques.* — Les actions capillaires, les propriétés des couches minces et des couches de passage, l'adsorption des corps gazeux ou dissous, d'autres phénomènes encore touchant aux colloïdes ont été longtemps regardés comme du domaine de la Physique. On les a traités par le calcul différentiel (théorie de Laplace) ou par la thermodynamique (Gibbs). Il y a encore aujourd'hui une école qui, en particulier sous l'influence de Freundlich, les traite en s'appuyant sur des considérations de pure physique, telles que celle de la différence de potentiel ou de la densité de la couche double. Un caractère général de ces explications physiques est qu'elles supposent explicitement la continuité des forces agissant entre les divers points de la matière. D'autre part, beaucoup des raisonnements que l'on y rencontre sont indépendants de toute idée sur la discontinuité de la matière, discontinuité qui n'est pour un thermodynamiste pur qu'un accident regrettable.

A côté de ces doctrines physiques, nous voyons se développer depuis quelques années une théorie chimique qui gagne incontes tablement du terrain. Le mouvement a commencé par la catalyse, qui est le plus souvent attribuée à la formation de composés intermédiaires instables. L'adsorption des gaz par les parois solides a reçu une explication de la même nature. Les couches de passage sont de plus en plus étudiées comme des couches orientées, cristallines, donc de structure discontinue. Ces couches renferment des composés dont nous cherchons à écrire les formules chimiques, qui ont une chaleur de formation moléculaire et une tension de dissociation bien déterminées. Le caractère essentiel de toutes ces conceptions est de s'appuyer, à l'inverse des précédentes, sur la discontinuité de la matière et de ne rien supposer sur la continuité des forces.

Remarquons brièvement, à ce sujet, que les deux conceptions ne sont pas contradictoires ni même différentes, au fond, puisque l'un des buts de la théorie électrostatique de la matière est justement d'expliquer les structures discontinues par l'existence de forces continues, jointe à des considérations de stabilité. Mais le moins qu'on puisse dire est que cette partie du travail est peu avancée; et même en supposant qu'elle soit achevée, il n'en

resterait pas moins que ces structures discontinues existent et qu'il nous est impossible de nous en passer. Admettons qu'elles ne soient qu'une station entre les deux terminus : l'arrêt à cette station est obligatoire.

2. *Théorie des gaz réels.* — Une partie de la confusion actuellement régnante dans le domaine que nous étudions ici provient de la superposition, maintes fois signalée, de deux modes de raisonnement : le mode mathématique ou continu et le mode quantique ou discontinu. Il semble qu'on ne puisse pas se décider à abandonner le mode mathématique. Les inconvénients de cette superposition au point de vue de la logique sont évidents, en ce sens qu'ils imposent à des cas très voisins des solutions contradictoires. D'une part, la théorie de Bohr nous enseigne que les forces électrostatiques entre les éléments de l'atome font de cet atome un système rigide, avec des conditions de stabilité d'une rigueur mathématique; d'autre part, nous supposons (dans la théorie des hydrates par exemple) que les mêmes forces agissant entre les éléments de deux molécules voisines s'accommodent d'une plasticité telle, que le système des deux molécules a des propriétés variables d'une manière continue avec leur distance; c'est-à-dire qu'il n'y a plus aucune condition de stabilité. On ne voit pas qu'il y ait entre un cas et l'autre des différences assez profondes pour justifier ce retournement complet.

Du moment qu'on ne peut pas renoncer à la discontinuité, il est très souhaitable qu'on arrive par elle à expliquer tout ce qui est actuellement traité par la voie mathématique. A cet égard, le sujet d'études le mieux préparé est la théorie des gaz, qui, bien que fort éloigné en apparence de notre sujet, va nous y ramener par un détour peut-être assez instructif.

Les écarts de la compressibilité des gaz, par rapport à la loi de Boyle-Mariotte, sont expliqués depuis Van der Waals par les deux considérations de covolume et de pression interne. Celle-ci résulte de l'action attractive à distance entre les molécules du gaz, action qui varie de manière continue avec la distance. On arrive ainsi à la formule dite de Van der Waals, qui assurément ne représente l'expérience que de manière imparfaite, mais qui constitue cependant un perfectionnement tellement important

que la notion de pression interne est actuellement universellement acceptée.

Cependant, des tentatives partielles ont déjà eu lieu en vue de remplacer la pression interne par l'hypothèse de la polymérisation des molécules, au moins dans des cas particuliers : Lévy, pour la vapeur d'eau; Keyes, pour l'acide carbonique. J'ai récemment repris une étude générale de cette question avec les résultats suivants :

1° En supposant que les molécules du gaz s'associent deux par deux, et que cette association suit les lois générales des équilibres chimiques, on retrouve, dans le cas de condensations faibles, la formule de Van der Waals pour l'influence de la pression, la température restant constante. La nouvelle théorie donne donc des résultats identiques à ceux de l'ancienne;

2° Dans la formule de Van der Waals, le facteur a est supposé constant. L'expérience montre, au contraire, que a décroît quand la température s'élève. La nouvelle théorie rend compte de cette variation; elle est donc sur ce point supérieure à l'ancienne;

3° En supposant, comme première approximation, que la chaleur de formation des molécules doubles est indépendante de la température et en appliquant la formule de Van't Hoff sur la variation de la constante d'équilibre avec la température, on retrouve l'équation d'état de M. A. Leduc qui fournit, actuellement, la représentation la plus exacte de l'expérience, étant établie empiriquement d'après les résultats expérimentaux;

4° La nouvelle théorie rend compte quantitativement sans aucune autre hypothèse de la variation de la chaleur spécifique des gaz (air, acide carbonique) avec la température ou avec la pression;

5° Appliquée à l'étude de la viscosité, elle donne la formule connue de Sutherland qui est complètement vérifiée par l'expérience dans des limites étendues de température.

Le temps m'a manqué jusqu'à présent pour chercher d'autres vérifications; je pense que les précédentes suffisent pour que la nouvelle théorie soit considérée comme suffisamment appuyée par l'expérience.

J'ajoute que son but principal est de relier la théorie des gaz

à la conception des quanta et qu'il sera sans doute possible d'obtenir par son intermédiaire une valeur de la constante *h* de Planck déduite de mesures uniquement thermiques.

3. *Application de la notion de discontinuité au cas général.* — Nous sommes ainsi encouragés à appliquer la notion de discontinuité d'une manière générale, c'est-à-dire pour tous les mélanges gazeux, liquides et solides.

Nous venons de supposer que, dans un gaz quelconque, dans l'oxygène par exemple, il se forme des molécules complexes que nous considérons, en l'absence de toute indication en sens contraire, comme des molécules doubles $(O^2)^2$. Dans un mélange de gaz, il se forme par le même mécanisme des molécules mixtes [1]; par exemple, dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, il se forme des molécules auxquelles, par la même raison d'ignorance, nous donnerons la formule $H^2 O^2$. Dans l'hélium, il existe des molécules He^2 et dans un mélange d'hélium et d'hydrogène des molécules mixtes He Hg dont il est possible de calculer *a priori* la concentration, au moins approximativement.

Il n'y a aucune raison de supposer que la formation de ces composés soit limitée au cas des gaz; nous admettrons donc qu'ils se forment aussi bien dans les liquides et les solutions. En d'autres termes, nous supposons que dès que plusieurs molécules sont en présence, *quelles que soient la nature de ces molécules, la température et la pression*, elles entrent en combinaison les unes avec les autres [2].

Ces combinaisons sont dissociables, leur concentration varie avec la concentration des corps réagissants [3], et d'une manière

---

[1] La formation de ces composés rend compte de la variation de volume par mélange de deux gaz, et du maximum de viscosité que l'on observe sur des mélanges en proportions variables d'hydrogène et d'un gaz facilement liquéfiable comme l'acide carbonique.

[2] Pour que le point de vue auquel je me place soit bien défini, j'ajoute ceci, bien que ce soit en dehors de notre sujet : nous abandonnons en même temps, malgré tous les succès auxquels elle conduit, l'idée que deux molécules voisines peuvent exercer une action l'une sur l'autre. Deux molécules ne peuvent exister, l'une par rapport à l'autre, que dans deux situations : la combinaison chimique ou l'indépendance complète.

[3] L'application aux mélanges de liquides conduit à la théorie bien connue de Dolezalek.

générale elles obéissent en ce qui concerne l'influence de la pression et de la température aux lois générales des équilibres chimiques. Leur stabilité (ou si l'on veut la constante de réaction qui leur correspond) peut varier dans de très grandes proportions selon leur nature : cependant, il semble qu'il existe une voie pour la calculer *a priori*, au moins en ce qui concerne l'ordre de grandeur. J'hésite beaucoup à donner à ce sujet quelques précisions, car le travail est peu avancé et il est très possible que les premiers résultats ne soient pas confirmés par la suite; cependant, comme il s'agit d'un point tout à fait essentiel, et comme il a été bien entendu en commençant que nous nous contenterions d'errer dans le domaine des possibilités, j'indiquerai brièvement ces premiers résultats.

En ce qui concerne l'association des molécules gazeuses, les états correspondants de deux gaz au sens de la théorie de Van der Waals sont ceux dans lesquels la fraction associée du gaz est la même. Il suit de là que, en général, à une même température cette fraction associée varie, pour les divers gaz, dans le même sens que leur température critique.

De plus, pour les gaz qui existent réellement sous des états correspondants, la température critique varie approximativement comme la racine carrée du poids moléculaire, sauf pour les gaz les plus volatils. Pour ceux qui ne sont qu'approximativement correspondants (par exemple l'hydrogène et l'éthylène), cette règle n'est pas exacte, mais cependant son sens général n'est pas modifié [1].

Il suit de là que, si nous nous bornons à ce sens général (ce qui est ici suffisant), nous pouvons dire que les combinaisons d'addition sont d'autant plus stables qu'elles ont un poids moléculaire plus grand. Cette règle, tout imparfaite qu'elle est, a le grand avantage de nous montrer que, aux températures ordinaires par exemple, la concentration d'équilibre de ces composés n'est jamais infini-

---

[1] Bien que, pour simplifier, je fasse intervenir ici les poids moléculaires, je dirai que ce qui intervient en réalité est une fonction additive (dont je n'ai pu encore déterminer la forme) des nombres atomiques des éléments constituant le corps considéré. Comme les nombres atomiques varient dans le même sens que les poids atomiques, les conclusions qualitatives sont ici les mêmes.

ment petite et peut toujours être prise en considération, quel que soit le système chimique considéré, car le calcul montre que pour une molécule relativement petite, comme celle de l'acide carbonique, et à un état de dilution assez grand (sous le volume normal), la fraction associée des molécules est de 0,8 pour 100 à la température ordinaire. On peut donc prévoir pour la plupart des composés chimiques en solution normale des concentrations de molécules complexes de l'ordre de quelques unités pour 100.

4. *Labilité des composés d'addition.* — Un caractère essentiel, sur lequel nous nous appuierons tout à l'heure, de ces composés d'addition consiste en ce qu'ils se forment et se dissocient sans retard et sans inertie, ce qui, comme on sait, n'est pas vrai pour la plupart des composés chimiques ordinaires.

Par exemple, on n'observe pas *en pratique* que la densité d'un gaz dépende du temps. On n'observe pas non plus que le degré d'association de l'eau par exemple dépende ni du temps, ni du fait que cette eau est obtenue par la condensation de la vapeur ou par fusion de la glace. On n'observe pas qu'un gaz puisse être refroidi au-dessous de son point de liquéfaction normal en restant à l'état de gaz.

Il faut cependant être à cet égard extrêmement prudent, car dans d'autres cas tout semblables et dans lesquels interviennent aussi des associations entre molécules, on constate des retards (sursaturation, surfusion, etc.), et nous savons aussi par les expériences de Baker qu'il existe, par exemple, des vapeurs d'éther de densité différente; de telle sorte que nous pouvons très bien concevoir qu'il existe aussi deux acides carboniques dont l'un serait deux fois ou trois fois plus dense que l'autre. C'est pour tenir compte de cette possibilité que j'ai introduit la restriction qu'en pratique il ne se produisait pas de retard; il n'est jamais arrivé, par exemple, qu'en ouvrant une bouteille d'oxygène comprimé, le gaz refuse d'en sortir. Il est possible qu'un super-Baker arrive quelque jour à ce résultat; mais ce ne sera pas sans prendre beaucoup de précautions, et comme une application générale de ces précautions supprimerait en même temps les réactions chimiques, la chimie et les chimistes, nous pouvons limiter la discussion aux cas usuels.

Or, en fait, il n'est pas douteux que dans des conditions comparables, on ne constate pas d'inertie dans les réactions d'association, tandis qu'on en constate le plus souvent une très forte dans les réactions ordinaires.

5. *Adsorption.* — Il suit de ce qui précède qu'à la surface de contact de deux milieux non miscibles, il y aura formation d'une couche de passage composée de molécules mixtes, dont les éléments seront empruntés à chacun des deux milieux; ce qui est la théorie chimique bien connue de l'adsorption.

Cette couche de passage aura une densité superficielle variable d'un cas à l'autre, mais, en général, d'autant plus grande que les poids moléculaires des substances considérées seront plus grands; ce qui est bien le sens général expérimentalement constaté des phénomènes. Cette couche sera au plus monomoléculaire s'il est impossible que les molécules d'une espèce pénètrent parmi les molécules de l'autre espèce (si, par exemple, on étudie l'adsorption d'une matière colorante par une paroi de verre) et dans ce cas, elle sera nécessairement orientée puisque chaque partie des molécules mixtes est du côté du milieu dont elle provient. Au contraire, si la pénétration est possible, la couche de passage peut être plurimoléculaire et elle pénètre à une certaine profondeur théoriquement illimitée, la concentration des molécules mixtes décroissant de manière exponentielle. C'est probablement le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau par le verre, en tout cas celui de la teinture des fibres textiles; il semble aussi, d'après les derniers résultats de Evans et George, que ce soit le cas de l'adsorption par le verre de gaz facilement condensables tels que NH^3, SO^2 ou C^2H^2. La couche entière pourra alors être orientée si l'adsorbant est de texture cristalline; sinon la partie superficielle de la couche le sera seule, et dans une direction variable d'un point à un autre.

La conception discontinue ne diffère ici de l'autre que par les prévisions numériques qu'elle permet et qui sont en dehors de notre sujet. Je n'y insisterai donc pas davantage, d'autant plus que la plupart des faits que je pourrais citer sont bien connus. Ce qui précède a pour but unique de montrer que les cas d'adsorption aux surfaces (ou adsorption hétérogène) ne sont qu'un cas

particulier de l'association ou adsorption homogène. Remarquons encore qu'ils offrent le même caractère par rapport à l'inertie; les combinaisons d'adsorption se forment dès que les éléments sont en présence, et si l'équilibre est long à établir, c'est en raison de phénomènes de diffusion qui n'ont rien de commun avec un véritable retard.

6. *Rôle chimique de la couche de passage.* — Si nous attribuons, comme cela a été déjà fait souvent, un rôle chimique à la couche de passage dans les actions catalytiques, nous voyons par ce qui précède que ce rôle peut être considéré comme un cas particulier d'une intervention générale des composés d'addition dans l'activation des réactions chimiques.

Nous sommes ainsi amenés à nous demander si beaucoup de phénomènes touchant à la catalyse, homogène ou hétérogène, ou plus généralement si beaucoup de phénomènes relatifs à l'activation d'une réaction chimique par un facteur quelconque ne pourraient pas être dans une certaine mesure attribués à la formation générale des composés d'addition dont nous venons de parler.

La raison première de l'inertie chimique est généralement cherchée dans la stabilité des trajectoires électroniques. Pour qu'un composé prenne naissance, il faut que ces trajectoires changent, et pour cela que les molécules subissent une certaine activation. Toute cause diminuant l'intensité de l'activation nécessaire diminuera en même temps l'inertie : parmi les moyens que l'on peut employer pour cela, le plus employé consiste à chauffer, c'est-à-dire d'avoir recours à une activation thermique dont le mécanisme peut être soit mécanique, soit photochimique.

Par une élévation suffisante de température, une réaction devient *autoactivée*, c'est-à-dire que l'énergie nécessaire à l'activation est empruntée au milieu lui-même sous la forme de l'une des énergies qu'il contient nécessairement en raison de sa température : énergie de mouvement ou énergie de rayonnement.

Il n'y a pas de raison pour que les composés d'addition se forment sans activation préalable; mais il est évident, d'après ce que nous venons de voir, que les réactions qui leur donnent naissance sont des réactions autoactivées. Leur décomposition

aussi, qui absorbe de la chaleur, est autoactivée. Nous allons nous demander si elles ne pourraient pas subir des transformations internes ou isomérisations qui seraient encore autoactivées.

Ici, la conception discontinue conduit à des résultats tout différents de ceux de la conception mathématique définie plus haut. Prenons le cas de l'oxygène gazeux; les molécules O^2 ont une certaine configuration électronique que nous supposons connue. Dans la conception mathématique, ces molécules ont un champ de forces extérieur duquel résulte (par des conditions de minimum d'énergie potentielle) la formation d'assemblages $(O^2)^2$. Dans chacune des molécules simples composant ce complexe, les trajectoires électroniques restent ce qu'elles étaient dans la molécule isolée, à quelques perturbations près. Il faut donc pour que l'oxygène réagisse, la même activation, à une fraction près, pour la molécule $(O^2)^2$ que pour la molécule O^2.

Il n'en est plus du tout de même pour la conception chimique. si du moins nous admettons un certain nombre de postulats presque évidents. La démonstration peut être décomposée de la manière suivante :

1° Il est admis que dans la formation de la molécule aux dépens de l'atome, ou du complexe aux dépens de la molécule simple, il y a modification de certaines des trajectoires électroniques. Il n'y a pas de raison pour qu'il n'en soit pas de même dans la formation des combinaisons d'addition.

Il est difficile de nier cette modification dans le cas de la polymérisation du peroxyde d'azote, qui s'accompagne d'un changement complet du spectre d'absorption. Dès lors, nous devons l'admettre pour la polymérisation de l'acide acétique, qui se produit à la même température avec une absorption d'énergie du même ordre. De proche en proche, nous devrons l'admettre pour l'acide fluorhydrique, pour l'eau et, finalement, dans tous les cas [1].

---

[1] La variation d'entropie pendant la formation d'une molécule d'addition est du même ordre de grandeur (et peut être la même) que la variation d'entropie dans la formation d'une molécule ordinaire, à la condition que ces deux formations aient lieu dans des états correspondants des corps réagissants. Ceci est une très forte raison en faveur de notre manière de voir.

2° Il existe donc d'une manière générale, dans les composés d'addition, des électrons qui ont abandonné leurs trajectoires pour en suivre une autre avec un nombre de foyers plus grand. Par exemple, s'il s'agit de molécules diatomiques s'unissant pour former un composé tétratomique, certains électrons qui suivaient une orbite autour de deux noyaux (ou foyers) suivent dans le composé une orbite autour de quatre foyers. Pour rendre ceci plus clair, nous pouvons prendre une comparaison dans le domaine en apparence bien éloigné de l'Astronomie. Supposons que le système solaire s'approche d'un autre système semblable; mais que chacune des planètes de chaque système conserve une orbite, plus ou moins perturbée, autour d'un foyer unique. Il faudra, pour arracher une de ces planètes à son soleil et l'envoyer autour de l'autre, une activation très considérable. Supposons, au contraire, qu'une des planètes décrive une orbite autour des deux foyers : il pourra suffire d'une activation très faible pour que, par une transposition interne du système total, elle échappe à l'influence de l'un des foyers pour graviter uniquement autour de l'autre.

Dans un mélange d'hydrogène et de chlore, nous admettons la formation de molécules $H^2 Cl^2$. Dans ces molécules, il y a des électrons (par raison de symétrie leur nombre doit être pair, il est donc au minimum de deux) qui circulent à la fois autour des deux noyaux de l'hydrogène et du chlore. Dans l'acide chlorhydrique, il y a des molécules $(H\,Cl)^2$ isomères des précédentes, mais avec des orbites différentes pour certains électrons qui, cependant, circulent encore à la fois autour des deux noyaux de l'hydrogène et du chlore. Il est tout à fait admissible que le passage de la première configuration à la seconde, par transposition interne, se fasse soit spontanément, soit à la suite d'une activation très faible qui pourrait être une autoactivation. On s'explique en tout cas mieux de cette manière que le mélange de chlore et d'hydrogène soit sensible à un rayonnement du spectre visible pour lequel les deux gaz pris isolément sont transparents.

Remarquons à l'appui de cette manière de voir que, dans l'atome de Bohr, les transpositions électroniques exothermiques se font spontanément, de telle sorte que nous ne faisons qu'étendre

la même règle aux transpositions qui se font à l'intérieur d'un système plurimoléculaire complexe. Nous n'avons, jusqu'ici, aucun moyen expérimental de reconnaître si ces transpositions sont réellement spontanées ou autoactivées, mais, dans le cas présent, cette différence importe peu.

Il serait intéressant de rechercher, par une sorte de calcul statistique, si les transpositions que nous connaissons actuellement sont sujettes à inertie et dans quelle mesure. Il n'est sans doute pas possible de faire à cette question une réponse générale. Il y a des cas de phototropie qui, par définition, nécessitent une activation par l'énergie lumineuse. A côté de cela, les équilibres entre les formes cétoniques et énoliques paraissent être autoactivés. En chimie minérale, des transpositions intramoléculaires comme la décomposition du formiate ou de l'hyposulfite d'argent, ou de l'hydrate cuivrique, se font spontanément entre 0° et 100°, c'est-à-dire après une activation en tout cas très faible. Une grande prudence est nécessaire dans l'interprétation de ces faits, en raison du rôle qui a pu être assigné dans bien des cas à la présence de traces d'impuretés (des traces d'oxygène, par exemple, dans les expériences de M. Chavanne et de MM Moureu et Dufraisse). Nous ne considérons par conséquent que comme une hypothèse la conception d'après laquelle les transpositions internes se feraient le plus souvent par autoactivation. Il nous reste à voir si cette hypothèse peut rendre compte, non pas de tous les faits (elle n'a pas cette prétention), mais au moins d'une certaine catégorie de faits.

7. *Composés intermédiaires dans la catalyse.* — L'idée que dans beaucoup de cas de catalyse, il se forme transitoirement des composés intermédiaires entre ceux de l'état initial et ceux de l'état final, est une des plus anciennes; cette idée fait actuellement partie de toutes ou de presque toutes les théories de la catalyse. On ne voit donc pas immédiatement en quoi l'hypothèse de la formation des composés d'addition diffère des hypothèses antérieures, et ceci d'autant moins que ces hypothèses n'excluent pas la formation de ces composés, démontrée expérimentalement déjà dans quelques cas.

A ceci, on peut répondre tout d'abord que beaucoup de chimistes

admettent la formation de composés intermédiaires qui sont très différents des composés d'addition. Par exemple, on sait que des vapeurs d'alcool passant sur de l'alumine ou de la thorine chauffées se décomposent en éthylène et eau. Une théorie des *composés intermédiaires* invoque la formation d'un thorinate ou d'un aluminate d'éthyle. Elle admet également la formation d'oxydes de platine dans les catalyses d'oxydation provoquées par ce métal; et l'hypothèse de cette formation rencontre des difficultés évidentes. Ces difficultés sont évitées si l'on admet la formation de composés d'addition, puisque nous avons vu que la concentration de ces composés est toujours appréciable aux températures auxquelles on opère. Particulièrement en ce qui concerne l'alumine (et aussi, par exemple, la silice), on sait assez depuis les travaux de Van Bemmelen que ces corps ne perdent qu'à une température très élevée leur propriété de donner des composés d'addition comme des hydrates; alors que leur capacité de réagir chimiquement, même après refroidissement, est très fortement atténuée.

On sait aussi, par toutes les expériences faites depuis quelques années, que le pouvoir adsorbant de certaines matières (charbon activé, silica gel) s'exerce sur toutes les substances, quelle que soit leur fonction chimique; ce qui est bien d'accord avec ce que nous avons vu pour la généralité des composés d'addition. On s'explique de cette manière que certaines réactions, comme par exemple la déshydratation des alcools, soient possibles sous l'influence de catalyseurs possédant les fonctions chimiques les plus variées, tels que le charbon, le phosphore rouge, les métaux, les oxydes métalliques, l'argile, le sulfate d'aluminium ou de calcium. Il est vraiment difficile de croire que tous ces corps puissent donner, dans des conditions très voisines, des *composés intermédiaires* se décomposant immédiatement en éthylène et en eau.

Il y a donc toute une classe de *composés intermédiaires* auxquels nous substituons ici des composés d'addition, et les avantages que nous trouvons à cette substitution montrent bien que, malgré leur parenté apparente, les deux conceptions ne sont pas identiques. On pourra résumer leurs différences en disant que, dans un cas, la formation des composés supposés est sous la dépendance stricte des affinités chimiques, tandis qu'elle en est presque indépendante

dans l'autre puisque la formation des composés d'addition ne suit pas les règles ordinaires d'affinité.

D'autre part, s'il est certain que toutes les théories s'accommodent de la formation de composés d'addition, elles ne reposent pas dans leur principe sur la formation de ces composés et ne cherchent pas en général à expliquer pourquoi ces composés ne sont pas isolables, c'est-à-dire pourquoi ils se détruisent à peu près invariablement dès qu'on veut les isoler; tandis qu'ici la formation et la labilité des composés d'addition sont les points essentiels de la théorie, dans laquelle nous introduisons de plus un élément quantitatif en assujettissant ces composés aux lois de la Mécanique chimique. Nous donnons donc à cette théorie une forme beaucoup plus stricte, qui permettra sans doute plus tard de l'éprouver par des applications numériques auxquelles les autres théories ne paraissent pas pouvoir se prêter aussi facilement.

8. *Corps naturellement associés.* — Le type des corps qui ont une tendance à s'associer, soit avec eux-mêmes, soit avec d'autres corps, pour former des composés d'addition est l'eau. Si donc nous considérons que la formation de ces composés est le premier stade de la catalyse, nous devons nous attendre à ce que la présence de l'eau, soit liquide, soit gazeuse, facilite dans de grandes proportions les réactions chimiques; ce qui est bien le sens général des résultats de Dixon et de Baker. Il serait intéressant de rechercher si d'autres composés très aptes aussi à la formation de composés d'addition tels que l'ammoniaque, l'acide cyanhydrique, ont le même pouvoir catalytique.

Ce que nous pouvons dire, en tout cas, c'est que ces corps donnent des liquides ionisants, et que l'ionisation d'un sel dissous est une transposition moléculaire autoactivée qui s'effectue spontanément en un temps extrêmement court; de telle sorte que si l'étude de ces liquides n'apporte pas d'argument définitif en faveur de la formation intermédiaire de composés d'addition, elle montre cependant qu'il existe toute une classe très importante de réactions intramoléculaires se faisant par autoactivation.

De même que l'eau est le type des corps condensables, les gaz rares sont le type des corps ne donnant pas de composés d'addition

comme on le voit par la difficulté de leur liquéfaction. On sait, cependant, que certains d'entre eux donnent des hydrates comme les gaz diatomiques ; de telle sorte qu'il n'est pas possible d'affirmer sans réserve, comme on n'est que trop tenté de le faire, que ces gaz sont rebelles à la combinaison chimique. Il est très séduisant d'expliquer leur inertie par la stabilité de leur anneau électronique ; mais la tendance actuelle, consistant à s'appuyer sur cette structure pour démontrer qu'ils ne peuvent pas réagir chimiquement, est une exagération inacceptable. En tout cas, si nous admettons que la condition d'une réaction chimique est, soit une activation préalable, soit la formation d'un composé d'addition, nous comprenons très bien que pour faire réagir les gaz rares les méthodes habituelles de la Chimie soient en défaut. En effet, l'activation thermique oblige à porter à une température élevée, non seulement les corps réagissants, mais aussi les produits de la réaction dont la dissociation peut devenir pratiquement totale ; et l'activation photochimique n'est pas possible, puisque ces gaz sont parfaitement transparents pour tous les rayons. Si, d'autre par, les gaz rares ne donnent pas de composés d'addition, les moyens ordinaires d'amener les corps à réagir nous font complètement défaut, et il faudra pour obtenir un résultat employer d'autres moyens d'activation tels que l'ionisation par chocs.

C'est seulement lorsqu'une étude des propriétés de ces gaz, étude fondée sur la connaissance complète des conditions qui rendent possible les réactions chimiques, aura été faite sans succès (et rien ne dit qu'elle le sera) que nous pourrons attribuer l'inertie des gaz rares à une impossibilité de combinaison véritable. Jusque-là nous pouvons, sans ridicule, dire que cette impossibilité n'est peut-être qu'une difficulté et attribuer cette difficulté au fait que les gaz considérés ne donnent pas de composés d'addition en quantité sensible à la température ordinaire.

Il est remarquable, à ce point de vue, que l'on trouve la même inertie chez des corps qui, ayant une constitution bien différente de celle des gaz rares, paraissent aussi inaptes à la formation de composés d'addition, comme l'hexafluorure de soufre qui peut être chauffé avec le sodium sans réagir, et qui, d'autre part, se liquéfie à une température très basse (environ —50° pour un poids moléculaire de 146 ; un composé saturé normal comme

le décane bout à 173° pour un poids moléculaire de 142). Il est bien évident qu'un fait isolé comme celui-ci ne prouve rien; cependant, j'ai tenu à le signaler parce qu'il est assez curieux, ne serait-ce qu'au point de vue expérimental, de voir que l'inertie chimique, dans les conditions où elle est le plus inattendue, peut être due à deux causes aussi opposées que possible : d'une part, une condensation extrême (diamant); d'autre part, une inaptitude remarquable à la condensation (SF^6). Il serait absurde de prétendre que l'hypothèse des composés d'addition est la seule à rendre compte de ce fait; cependant, c'est une possibilité que nous ne devons pas négliger puisqu'il a été entendu que nous nous contenterions de possibilités.

9. *Conclusions.* — Nous pouvons résumer ainsi ce qui précède :

Nous concevons d'une manière générale que les molécules ou les atomes ne peuvent exister les uns par rapport aux autres que dans deux conditions : l'indépendance complète ou la combinaison chimique obéissant aux lois ordinaires de la mécanique chimique.

Nous admettons que des molécules ou des atomes quelconques, amenés au contact, donnent des composés d'addition. Cette hypothèse est vérifiée par l'expérience dans le seul cas où elle a pu être jusqu'ici éprouvée au point de vue quantitatif, celui des gaz réels. Nous l'étendons à tous les systèmes liquides, gazeux ou solides.

Ces composés d'addition se forment spontanément, sans l'intervention d'une énergie extérieure, c'est-à-dire, soit sans activation, soit plutôt par autoactivation. L'adsorption n'est qu'un cas particulier de la formation de ces composés.

Nous admettons que ces composés d'addition peuvent subir, sans activation ou par autoactivation, une transposition interne qui peut elle-même être suivie de dissociation. Dans ces conditions, le rôle du catalyseur est essentiellement de permettre une transposition équivalente à une réaction qui ne se ferait, en son absence, que difficilement, avec un mauvais rendement, ou encore à une température plus élevée susceptible de décomposer soit le corps réagissant, soit le corps nouvellement formé.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. J. DUCLAUX.

M. Duclaux présente son Rapport sur l'adsorption et la catalyse.

M. Briner. — Comme tous les auditeurs, j'ai entendu avec le plus vif intérêt l'exposé de M. Duclaux; je l'ai particulièrement apprécié comme chimiste.

En effet, ce sont des vues fondées sur des bases chimiques qui permettraient d'éclairer certains problèmes caractérisés comme relevant de la physique. En présence de l'envahissement de plusieurs chapitres de la chimie pure par la physique, il faut donc saluer avec joie dans un auditoire de chimistes les réactions de ces derniers s'efforçant de conquérir des domaines admis comme appartenant à la physique.

C'est donc avec grand plaisir que je serais porté à me ranger aux côtés de M. Duclaux. Cependant une difficulté se présente à mon esprit.

Selon M. Duclaux l'écart dans les gaz parfaits proviendrait de l'association des molécules. Cette association serait alors une mesure de cet écart. En passant à l'état liquide en vertu de la continuité, on devrait donc s'attendre à trouver des molécules très fortement polymérisées. Or, en fait, la méthode de détermination des poids moléculaires des corps liquides basée sur les mesures de tension superficielle (méthode pratiquée notamment par Ramsay) donne pour beaucoup de gaz liquéfiés des poids moléculaires normaux attestant qu'on se trouve en présence uniquement de molécules non polymérisées

Je serais heureux si M. Duclaux pouvait lever cette difficulté qui me permettrait de me rallier à ses vues théoriques si séduisantes.

M. Duclaux. — Je ne suis pas en état de donner une théorie des liquides pouvant conduire à des vérifications numériques. L'application aux liquides des mêmes principes appliqués aux

gaz conduit à admettre qu'ils contiennent un très petit nombre de molécules simples et un grand nombre de molécules très fortement polymérisées. Cette structure peut être équivalente, au point de vue de certains phénomènes à une structure dans laquelle toutes les molécules auraient, les unes sur les autres, des actions attractives très fortes : ce qui pourrait, dans une certaine mesure, répondre à l'objection de M. Briner. Il semble en tout cas que la très grande majorité des molécules d'un liquide sont très fortement polymérisées, c'est-à-dire qu'il existe des assemblages comprenant un grand nombre de molécules et ceci même dans les liquides normaux.

M. Berthoud. — J'ai également entendu avec beaucoup d'intérêt le rapport de M. Duclaux. Toutefois s'il est possible peut-être d'expliquer les écarts aux lois des gaz parfaits l'hypothèse d'une formation de complexes moléculaires, je ne vois pas comment on peut interpréter ainsi le phénomène de la liquéfaction. Et je signalerai en particulier deux difficultés.

Comment expliquer, dans l'hypothèse de M. Duclaux que les gaz inertes, tels que l'argon, le krypton, le néon dont la tendance à l'association est certainement réduite au minimum aient un point d'ébullition plus élevé que l'hydrogène ?

Comment se fait-il, d'autre part, que des corps tels que le peroxyde d'azote ou l'acide acétique, fortement associés, à l'état de vapeur n'aient pas un point d'ébullition beaucoup plus élevé ?

M. Duclaux. — Je pense que le phénomène de la liquéfaction s'explique aussi par une polymérisation; mais je crains que l'examen de cette question entraîne le Conseil très loin de l'objet principal de la discussion.

Il y a dans les gaz rares, tels que le krypton et xénon, des molécules doubles. Les calculs nécessaires n'ayant pas été faits, la concentration de ces molécules doubles ne peut encore être donnée. Mais il n'y a pas de raison théorique décisive pour la supposer très petite. Le nombre de molécules Xe^2 peut être, à la même température, plus considérable que celui des molécules doubles $(H^2)^2$ et dans ce cas le xénon devra être moins volatil que l'hydrogène.

En ce qui concerne le peroxyde d'azote, le cas est plus com-

pliqué et le composé N^2O^4 pourrait n'être pas le premier stade résultant de l'addition de deux molécules NO^2. Il pourrait être le second stade résultant d'une transposition interne accompagnée d'un changement complet du spectre d'adsorption. Le point d'ébullition ne semble pas anormal si on le rapporte au composé N^2O^4; il est beaucoup trop élevé pour NO^2 qui devrait être très proche de N^2O. De même le point d'ébullition de CH^3CO^2H est trop élevé pour un composé aussi simple; il devrait être 100° plus bas que celui de l'anhydride $(CH^3CO)^2O$ de poids moléculaire presque double, alors que la différence observée n'est que de 15° C.

Les difficultés signalées par M. Berthoud, ainsi que celles sur lesquelles M. Briner a attiré l'attention, sont très réelles : elles ne semblent cependant pas assez grandes pour entraîner immédiatement l'abandon de la théorie.

M. Barger rappelle les expériences de Baker sur les propriétés des liquides complètement secs.

Ne pourrait-on admettre que la différence de propriétés de l'éther ordinaire et de l'éther complètement sec tient à ce que les molécules du second ont la formule $(C^2H^5.O.C^2H^5)^2$ et les autres $C^2H^5.O.C^2H^5.H^2O$?

M. Swarts. — M. Duclaux a expliqué que les propriétés de l'eau liquide ne variaient pas avec les traitements antérieurs auxquels elle avait été soumise parce que l'équilibre entre les molécules simples et polymérisées s'établit spontanément et instantanément sans aucune activation. Cette explication rend parfaitement compte des faits parce qu'il s'agit de molécules dont la composition est partout identique; mais peut-elle être appliquée de la même façon quand les molécules en présence sont composées d'espèces différentes ? M. Duclaux l'a fait pour interpréter la formation de l'acide chlorhydrique à partir de l'hydrogène et du chlore gazeux. Ce ne peut être là qu'un phénomène où intervient une activation puisqu'il existe une période d'induction de la réaction et qu'elle est si sensible à l'action de traces d'humidité, d'impuretés et de rayonnements lumineux.

M. Mauguin. — Il est impossible d'interpréter les phénomènes

de cohésion cristalline si l'on supprime toute attraction physique entre molécules.

M. Perrin — On peut résoudre cette difficulté en admettant que le cristal est constitué par une molécule unique.

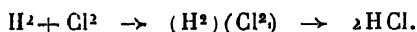
M. Mauguin. — Comment interprétez-vous alors la compressibilité des cristaux ?

M. Perrin. — Il n'y a pas de raison pour que la molécule elle-même ne soit pas compressible.

M. Rideal -- La conception d'une formation complexe n'implique pas nécessairement une structure unimoléculaire de la couche adsorbée dans le cas de l'adsorption des gaz et des vapeurs par les solides. Il existe des cas nombreux de couches multimoléculaires.

La couche primaire est fixée par des forces qui ne sont pas en rapport avec le terme A de l'équation de Van der Waals, par exemple l'hydrogène et l'éthylène sur le nickel Les couches situées sur la couche primaire ne paraissent pas être fixées par des forces d'adhésion

Le concept complexe de l'action chimique n'est pas une explication par exemple. L'union de l'hydrogène et du chlore ne s'expliquent pas en supposant une série de réactions du type

$$H^2 + Cl^2 \rightarrow (H^2)(Cl^2) \rightarrow 2HCl.$$

Un mécanisme continu en chaîne a été établi pour cette réaction particulière.

M. Duclaux. — La couche de passage n'est monomoléculaire que si l'une des phases en présence est impénétrable aux molécules de l'autre; sinon la couche peut être plurimoléculaire comme le montre le travail de Evans et George cité dans le rapport. Dans l'adsorption d'un gaz ou d'un corps dissous par une paroi, il peut y avoir deux couches superposées; l'une formée de composés d'addition du corps dissous ou du gaz avec la paroi, la deuxième formée des molécules associées de ce corps dissous et du gaz.

M. Jaeger. — Quoique j'ai lu le rapport de M. Duclaux avec une

vive admiration, qu'il me soit permis de faire quelques remarques sur ce qu'il a dit.

Je pense qu'une des questions principales du rapport de M. Duclaux, surtout en connexion avec les autres rapports sur la catalyse hétérogène, est son point de départ, où il se place au point de vue que deux molécules ne peuvent exister, l'une par rapport à l'autre, que dans deux situations : la combinaison chimique d'une part ou l'indépendance complète de l'autre. C'est dans cet énoncé radical et trop généralisé que se trouvent condensées les principales divergences entre toutes nos vues sur les réactions catalysées par contact avec les surfaces solides. C'est donc la supposition que l'action entre deux molécules, sous l'influence de forces qui sont fonction continue de la distance, qui serait finalement rejetée par M. Duclaux. Mais je ne vois pas pourquoi il est nécessaire de faire une telle hypothèse. Même M Taylor dans ses publications récentes dit, et avec lui tous les adhérents de l'école de Freundlich, que par exemple l'adsorption des gaz par le charbon est d'une toute autre nature que celle par les métaux catalyseurs décrite de la même façon classique.

D'autre part, j'ai toujours pensé que les molécules d'un gaz, en rencontrant celles de la surface catalysatrice, par exemple celle d'un métal, subissent elles-mêmes un changement en conséquence du fait que les orbites de leurs électrons sont disloquées par les champs électrotrostatiques énormes qui existent entre les atomes du métal arrangés en réseaux plus ou moins réguliers; ces molécules de gaz à orbites électroniques disloquées seraient celles que nous appelons en général « actives ». Les expériences de MM Bennewitz et Gunther, qui ont démontré les charges électriques des particules d'hydrogène sortant du platine par chauffage, sont une indication dans cette direction.

Je ne vois par pourquoi une telle action doit nécessairement être « chimique »; car nous entendons généralement par cette dernière expression, des réactions dans lesquelles des espèces nouvelles de molécules apparaissent et je crois que justement ce dernier fait, dans plusieurs cas de catalyse hétérogène, doit être considéré comme au moins douteux. Même M. Duclaux semble être d'avis que la formation de « combinaisons intermédiaires » peut à peine être supposée dans la plupart des cas; et

c'est pour cela qu'il substitue à celles-ci les combinaisons d'adsorption. Il me semble que cette tentative n'est autre chose qu'un jeu de mots, aussi longtemps qu'on n'aura pas constaté les différences essentielles et caractéristiques entre ces deux espèces de combinaisons. M. Duclaux dit que la formation des composés d'addition *ne suit pas* les règles ordinaires de l'affinité. En général, cet énoncé ne peut pas être considéré comme justifié. Quelles propriétés caractéristiques posséderaient encore les combinaisons chimiques, si l'on rejette dans ce cas les lois de l'affinité ?

Récemment une tentative pour définir la molécule chimique vraie a été faite par MM. Born et Franck : quand deux sortes d'atomes A et B, dont B désignent ici les atomes des corps solides, s'approchent sous l'influence des forces attractives, ils peuvent avoir des énergies quelconques par rapport à leur centre de gravité; et, quand ils se sont rencontrés, ils pourront bien former un complexe AB; mais ce complexe possédera, en général, une quantité d'énergie qui est incompatible avec l'état stable d'une molécule *vraie* AB. Il sera donc nécessaire que cet individu formé entre en collision avec une troisième particule, afin que son surplus d'énergie soit éliminé et qu'il puisse se transformer en une vraie molécule AB, neutre ou active, avec le niveau d'énergie qui lui est propre. Ce n'est qu'après ce dernier événement que le complexe AB pourra être appelé une molécule chimique nouvelle dans le vrai sens du mot. Dans cet ordre d'idées, les combinaisons d'adsorption de M Duclaux, ne peuvent donc pas être considérées comme de vraies combinaisons chimiques, et leur formation ne peut pas être mise sur le même plan que des réactions véritablement *chimiques* de l'école classique. C'est justement le fait, que ces produits instables, possédant un niveau d'énergie incomptatible avec l'existence de molécules réelles, sont détruits dans la réaction catalysées avant qu'ils se soient stabilisés qui nous défend de les considérer comme de vraies combinaisons chimiques. Il ne me semble donc pas nécessaire et même pas souhaitable de faire davantage un tel énoncé comme l'a fait M. Duclaux; les prémices de l'école ancienne peuvent aussi conduire à des vues analogues aux siennes.

Ne serait-il donc pas plus prudent de conserver les idées de l'ancienne école en ce qui concerne les forces et les phénomènes

qui peuvent se produire entre des particules différentes, et de supposer seulement que dans « la couche de passage » de M. Duclaux il y a des complexes non encore stabilisés par rapport à leur énergie quantifiée, complexes qui ne sont nullement des combinaisons chimiques dans le vrai sens du mot, et qui ne le deviennent jamais, parce qu'ils disparaissent dans les réactions subséquentes, ayant lieu précisément parce qu'ils ne peuvent pas exister avec le niveau énergétique qui leur est attribué dans ces conditions ?

Qu'une autre remarque me soit encore permise.

M. Duclaux vient de comparer l'*ammoniaque* et l'acide *cyanhydrique à l'eau*, en ce qui concerne leur tendance à former des produits d'addition, et il croit pouvoir prédire, que l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique auront, eux aussi, la fonction de catalyseurs intensifs. L'expérience montre que ces corps ont, au contraire, souvent l'effet opposé; ils retardent dans des cas nombreux les réactions attendues Ainsi dans l'expérience de M Smith, avec le soufre liquéfié à 145° C. l'ammoniaque empêche d'atteindre la transformation mutuelle des deux modifications et l'équilibre mobile entre les formes α et β du soufre liquide. De même le pouvoir ionisant de l'ammoniaque liquide n'est, par exemple nullement comparable à celui de l'eau, comme il résulte des recherches de M. Kraus. Et l'acide cyanhydrique représente même un poison violent pour nombre de réactions catalysées. Je ne crois donc pas que les prédictions de M. Duclaux sur l'analogie de ces deux corps avec l'eau et leur influence comme catalyseurs puissent être confirmées par l'expérience.

M. Duclaux. — En raison de la valeur des objections soulevées par M. Jaeger, je ne peux y répondre avant de les avoir sérieusement examinées; principalement en ce qui concerne la définition d'une combinaison chimique, une discussion complète serait trop longue et qu'il ne m'est possible de répondre que par des considérations tout à fait générales.

Le point de vue auquel je me suis placé est le suivant :

L'idée de discontinuité est une idée chimique et c'est parce qu'elle n'admettait pas cette idée que la mécanique statistique de Boltzmann a cessé de rendre compte des faits, lorsque ceux-ci ont été pris dans un ordre de connaissance chimique. La notion

de quantum discontinu est la retouche qu'il a fallu faire subir à la mécanique statistique pour qu'elle s'accommode à la chimie.

Dans ces conditions, il semble souhaitable, puisque la notion de discontinuité (ou de quantum) est indispensable, que l'on cherche à l'introduire le plus loin possible, pour éviter la situation illogique dans laquelle on se trouve quand on explique des phénomènes très voisins, les uns par la discontinuité, les autres par la continuité.

En ce qui concerne les règles d'affinité que ne suivent pas les composés d'addition, le désaccord avec M. Jaeger semble tenir surtout à ce que ce mot est employé dans plusieurs sens. Le fait suivant peut éclairer le débat; la théorie des composés d'addition conduit à admettre qu'il existe dans l'hélium des molécules He^2. Or ces molécules sont certainement constituées en dehors des règles d'affinité puisque, dans un des sens de ce mot, qui est celui employé dans mon rapport, les affinités chimiques de l'atome de l'hélium sont nulles.

Le fait que des combinaisons sont détruites en un intervalle de temps très petit ne semble pas suffisant à lui seul, pour qu'on leur refuse le nom de combinaisons chimiques véritables. Par exemple dans la flamme de l'arc, la durée de l'existence des molécules NO est très courte; cependant NO est un composé chimique.

M. Jaeger. — Aussi longtemps qu'on ne considère que l'intérieur des atomes, il est vrai que les forces agissent d'une façon discontinue; mais il ne s'ensuit pas que pour les actions extérieures des atomes également, c'est-à-dire entre les atomes différents, on doive rejeter aussi la notion des forces continues.

M. Timmermans — Sans vouloir retenir longtemps l'attention de mes collègues sur une question qui n'a été soulevée qu'incidemment dans le rapport de M. Duclaux, je ne puis cependant laisser passer les théories qui y sont développées sur l'équation d'état des fluides et des solutions, sans marquer mon désaccord.

J'attire tout particulièrement l'attention des chimistes sur le danger qu'il y a, à détourner de leur sens usuel les expressions courantes : corps polymérisés et combinaisons moléculaires. Que l'on admette ou non les idées de l'école « chimique », la différence typique de propriétés qui sépare les corps normaux (hydrocar-

burés) des corps polymérisés (eau) subsistera; il ne faut pas que s'introduise dans le domaine des fluides purs la confusion qui règne encore si malheureusement dans le domaine des solutions concentrées; trop d'auteurs y ont postulé l'existence d'un grand nombre de composés d'addition ou de molécules associées pour interpréter des anomalies apparentes qu'on peut facilement expliquer par le seul jeu d'actions purement physiques entre molécules voisines.

M. Duclaux. — Je reconnais que le terme de molécules polymérisées peut conduire à des confusions dans l'esprit de certains de mes lecteurs; je n'en ai d'ailleurs fait usage qu'à défaut d'un meilleur.

M. Barger s'associe en termes généraux à ce que vient de dire M. Jaeger relativement aux conceptions de l'adsorption proposées par M. Freundlich et ses collaborateurs. Il fait remarquer que, quoique « le pouvoir adsorbant de certaines matières (charbon activé) s'exerce sur toutes les substances » comme le dit M. Duclaux, l'intensité de ce pouvoir est très différent, selon la constitution chimique de la substance adsorbée (sucre de canne, acide benzoïque, acide nitrobenzoique). Ce charbon activé est bien autre chose que du charbon pur; comme Warburg l'a montré, des traces minimes de fer peuvent jouer un rôle considérable dans la catalyse de quelques oxydations qui sont par contre « empoisonnées » par le K CN. Dans les permutites il y a une adsorption particulière où des ions de la substance adsorbante sont remplacés par des ions adsorbés. Les expériences de Porter et Hirst (*J. Am. Chem. Soc.*, t. 41, 1919, p. 1264) sur l'adsorption sélective de l'une des formes énantiomorphes de certaines matières colorantes par des substances organiques asymétriques, comme la laine, l'action des enzymes que l'on discutera plus tard, des réactions pharmacologiques, des phénomènes bactériologiques, nous montrent une grande spécificité qui constitue un des problèmes les plus importants de l'adsorption; ce problème semble nécessiter l'introduction d'une espèce de combinaison outre que celle dont a parlé M. Duclaux.

Von Euler. — En réponse à M. le Professeur Barger je désire

attirer votre attention sur le fait de la spécificité des réactions enzymatiques.

Quand les corps adsorbants sont des solides de constitution asymétrique, par exemple la caséine, ils adsorbent en quantité variable la forme active de l'acide racémique contenu dans la solution aqueuse.

Quant au point soulevé par M. Jaeger; si l'adsorption doit toujours être considérée comme le résultat d'une affinité chimique ou non (conformément à la théorie de Langmuir), je pense qu'il faut distinguer entre les cas simples où une seule couche des molécules de gaz ou du corps dissous est adsorbé (par une réaction purement chimique) et d'autre part les cas, comme celui de l'adsorption de gaz ou de vapeurs par le charbon de bois, où l'adsorption est produite par des forces proportionnelles à la grandeur de la constante *a* dans l'équation de Van der Waals, comme M. Gustaner l'a montré.

Le comportement du charbon de bois est fortement influencé par la surface très rugueuse sur laquelle la condensation se produit.

VUE GÉNÉRALE
SUR
LE ROLE DE LA CATALYSE
DANS LES RÉACTIONS ENZYMATIQUES

PAR M. LE PROFESSEUR HANS VON EULER
(Stockholm).

Depuis le début de ce siècle, on a généralement accepté l'hypothèse que l'accélération par laquelle les enzymes manifestent leur présence dans différentes réactions est produite par la combinaison de l'enzyme avec son substratum. Parmi les premiers chercheurs qui ont développé cette hypothèse et compris son importance, il faut citer notamment : Kastle et Lœvenhart, en Amérique, et E.-F Armstrong en Angleterre (1).

Cette hypothèse, que la combinaison d'un enzyme avec son substrat produit des molécules qui font progresser la réaction enzymatique, fut tout d'abord purement qualitative.

Victor Henri (1903) en fit usage dans le travail intitulé : *Lois générales de l'action des diastases* (2), et c'est seulement en 1913 que Michaelis et Menten (3) ont publié une théorie de la vitesse des réactions enzymatiques, qui a conduit à une mesure quantitative de la vitesse de combinaison de l'enzyme avec le substrat, dans différentes conditions.

D'après Michaëlis, la réaction entre l'enzyme et son substrat est réversible, et la concentration du composé formé est proportionnelle à la vitesse de la réaction enzymatique.

Michaëlis et Menten ont appliqué leur théorie tout particulièrement à l'un des phénomènes enzymatiques les plus simples : l'inversion du sucre de canne par la saccharase (invertase), et ont

supposé que, dans ce cas, une molécule de sucre se combinait à une molécule de l'enzyme.

Soient :

(R) = la concentration du sucre de canne;

Φ = la concentration totale de l'enzyme présent aussi bien à l'état libre qu'en combinaison avec le sucre;

φ = la concentration de l'enzyme combiné au sucre;

K_m = la constante d'équilibre égale à $\frac{1}{K_M}$;

$\Phi - \varphi$ = la concentration de l'enzyme libre.

Par application de la loi des masses, nous obtenons

$$(I) \qquad [R].[\Phi - \varphi] = K_m \varphi.$$

Michaelis admet la proportionnalité entre la vitesse de la réaction v et la concentration du composé enzyme-substrat, et trouve pour la vitesse initiale :

$$(II) \qquad v = C\ \Phi \frac{[R]}{[R] + K_m}.$$

Comme nous mesurons v en unités arbitraires, nous pouvons écrire :

$$(III) \qquad \frac{v}{C\Phi} = V = \frac{[R]}{[R] + K_m}.$$

Pour V, cette expression a la même forme que celle donnée par Michaelis pour la courbe de la fraction non dissociée d'un acide, et cet auteur a trouvé que, si V est exprimé en fonction de log (R), on obtient effectivement une telle courbe

Le paramètre de cette courbe représente la constante de dissociation K_m, et Michaelis a déduit de la vitesse de réaction initiale la valeur de ce paramètre à l'aide d'une méthode graphique.

Quatre séries d'expériences différentes ont fourni à cet auteur les valeurs suivantes pour K_m :

Proportion d'enzyme	0,5	1	1	2
$K_m = \frac{1}{K_M}$ . . .	0,0160	0,0167	0,0167	0,0167

Ces nombres représentent la première détermination de l'affinité d'un enzyme pour son substrat.

Des expériences de contrôle exécutées à l'aide de la saccharase

provenant d'une levure suédoise ont donné des résultats pleinement d'accord avec la théorie de Michaëlis, en ce sens qu'une valeur constante de K_m a été obtenue en faisant varier les proportions de l'enzyme, mais la valeur numérique de la constante de dissociation K_m fut trouvée plus élevée (0,026 au lieu de 0,016) et, par conséquent, la constante d'affinité K_M était plus petite (4). Depuis lors, il a été prouvé dans le laboratoire de M. Willstätter (5), et à Stockholm (6), que :

1° La valeur de K_M, pour un même échantillon de saccharase, ne subit pas de changement quand l'enzyme est soumis à une série de procédés de purification tels que : précipitations, adsorptions, redissolutions;

2° Entre certaines limites, la valeur de K_M est indépendante du degré d'acidité de la solution, mais diminue pour une acidité supérieure à pH = 4,5 (7);

3° Cette constance caractéristique K_M a des valeurs très différentes pour les saccharases provenant des différentes levures : des variations de K_m ont été observées de 25 à 63 (8).

Ainsi qu'on le sait depuis longtemps, l'action catalytique de la plupart des enzymes est strictement spécifique; il s'ensuit que même cette faculté des enzymes de se combiner au substrat doit avoir un caractère spécifique. D'autre part, on a découvert bientôt que les produits de la réaction d'un substrat ont une action inhibitrice sur le processus enzymatique ou diminuent tout au moins sa vitesse. Les observations originales les plus intéressantes à ce sujet ont été faites par Barendrecht (9) et par E.-F. Armstrong, concernant l'action de différents produits d'hydrolyse sur l'émulsine.

V. Henri, dans sa formule pour les réactions enzymatiques, suppose que la saccharase se combine non seulement avec le sucre de canne, mais aussi avec le sucre interverti, spécialement avec le fructose.

Pour cette réaction, Michaëlis et Menten ont pu calculer la constante d'affinité des combinaisons : saccharase-fructose et saccharase-glucose à partir de l'action inhibitrice de ces deux hexoses sur l'inversion. La constante d'affinité

$$\frac{(\text{Saccharase-Fructose})}{(\text{Saccharase})(\text{Fructose})} = K_M^I$$

et la constante d'affinité correspondante pour le composé saccharase-glucose, sont plus petites que la valeur de K_M pour le sucre de canne. D'après une intéressante observation faite par Kuhn au laboratoire de Willstätter, la forme α et la forme β du glucose se combinent à la saccharase à des degrés différents, et la valeur de ces constantes d'affinité K_M^{II} (comme nous les représenterons) a été trouvée différente pour des échantillons de saccharase provenant de différentes levures ou micro-organismes, ainsi qu'il résulte du tableau suivant (10) :

Origine de la saccharose

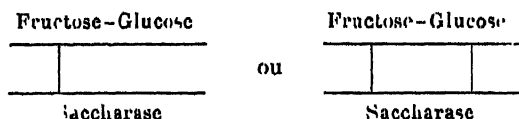
	Levure.	Takadiastase
Glucose α. ...	pas d'effet	fort retard
Glucose β.. ..	retard	pas de retard
Fructose.... .	»	»

Pour d'autres levures, la différence entre les affinités de l'α et β-glucose est plus petite, ou disparaît complètement Même d'autres hexoses et pentoses simples ont une action retardatrice sur l'inversion enzymatique, ainsi que les mesures suivantes, faites par M. le Dr Josephson le démontrent :

Sucre.	Forme α.	Forme β
Glucose... ...	retard	retard
Fructose .	» (en équilibre)	»
Mannose. . .	» »	»
Galactose . .	retard nul ou faible	»
Arabinose. . .	»	»
Xylose	retard	»
Rhamnose .. .	retard nul ou faible	»

Le glucose et le xylose, dont les configurations correspondent, retardent la réaction dans les formes α et β. D'autre part, nous observons une correspondance entre le galactose et l'arabinose, en ce qui concerne leur configuration aussi bien que leur combinaison avec la saccharase.

Considérant ces résultats, nous nous demandons quels radicaux sont essentiels et servent de support à l'affinité entre la saccharase et les sucres en se combinant avec l'enzyme ? Ce genre de question a déjà été discuté à plusieurs reprises, notamment par H.-E. et E.-F. Armstrong.

Différents faits concernant plusieurs enzymes ont démontré que l'affinité du sucre de canne pour la saccharase est concentrée en deux endroits définis pour l'enzyme, et deux endroits correspondants du substrat; par conséquent, la combinaison entre saccharase et sucre de canne est caractérisée, non par une seule, mais par deux constantes d'affinité. Cette conclusion est schématisée de la manière suivante :

On peut déduire de la loi d'action des masses qu'entre certaines limites de concentration de l'enzyme et du substrat, la constante d'affinité totale K_M, mesurée par la méthode de Michaëlis, est le produit de deux constantes d'affinité se rapportant au fructose et au glucose. Nous pouvons les représenter par K_M^I et K_M^{II}, et nous trouvons, par conséquent, l'équation

$$\text{(IV)} \qquad K_M = K_M^I \cdot K_M^{II}$$

L'affinité de la saccharase, pour le radical fructose du sucre de canne, ne doit pas être très différente de son affinité pour le fructose libre; pour celui-ci, la constante K_M^I déterminée par Josephson pour une levure suédoise est égale à 9; pour la même levure, la constante d'affinité pour le glucose est 6,4; nombre qui peut être accepté approximativement, à la fois, en ce qui concerne l'affinité de l'α et du β-glucose pour la saccharase de notre levure.

En supposant préalablement que cette affinité (II) entre le radical glucose du sucre de canne et l'enzyme soit approximativement égale à celle de l'enzyme pour le glucose libre, en supposant aussi que l'affinité (II) n'est guère changée par la présence de fructose combiné à l'enzyme, nous devons être capables de vérifier, entre certaines limites de concentration, l'équation déduite plus haut. Des expériences antérieures nous fournissent les résultats suivants :

$$K_M = K_M^I \cdot K_M^{II},$$

$$54 = \underbrace{9 \times 6,4}_{57,6}.$$

Dans ce cas, la concordance est plutôt bonne; évidemment, des saccharases provenant de différentes levures et des enzymes différents devront être étudiés, avant qu'on puisse rien affirmer concernant la valeur de l'équation précédente dans tous les cas.

L'existence hypothétique de deux affinités différentes, entre un enzyme et les deux parties du substrat hydrolysable, paraît absolument nécessaire pour le traitement théorique d'actions réversibles et d'équilibres enzymatiques. Il résulte de notre hypothèse que, dans une hydrolyse réversible, les corps réagissant restent combinés à l'enzyme dans une proportion indiquée par la constante d'affinité.

De cette manière, les équilibres enzymatiques sont théoriquement reliés aux équilibres non enzymatiques. Différents auteurs ont discuté s'il était possible de faire varier l'état d'équilibre à l'aide de deux enzymes différents dont l'un se combinerait au substrat, et l'autre au produit de la réaction. Cette possibilité est maintenant exclue par l'équation (IV) qui indique la relation nécessaire entre les affinités d'un enzyme et les corps réagissants. Dans le cas le plus simple, où la formule est confirmée, l'état de l'équilibre naturel, non enzymatique, n'est pas du tout influencé par la présence d'un enzyme spécifique.

Les conditions restent pratiquement les mêmes que dans l'exemple précédent, si l'affinité entre enzyme et substrat n'a aucun caractère spécifique au point de vue stéréochimique, par exemple dans la formation et la décomposition (hydrolyse) des esters, accélérée par les lipases (esterases), ou dans l'équilibre entre alcool et glucosides. Dans ce cas, nous devons supposer que la spécificité des affinités est moins marquée que dans le cas des disaccharides.

En ce qui concerne les équilibres enzymatiques, la théorie de Michaelis a été appliquée au cas spécial de la formation et de la décomposition de méthylglucosides.

En introduisant les constantes d'affinité des composés, glucosidase-glucoside K_M et glucosidase-glucose K_M^A, nous trouvons pour la vitesse de réaction (12) (si k' et k'' indiquent les constantes de vitesse dans les deux directions) :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 K_M [\text{glucoside}].[\text{enzyme}].[\text{eau}].$$

A l'équlibre, quand $\frac{dx}{dt} = 0$, nous obtenons

$$(V) \qquad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{K_M^A[\text{glucose}].[\text{alcool}]}{K_M[\text{glucoside}].[\text{eau}]} = K.$$

Si nous admettons l'existence de *deux constantes d'affinité* entre la glucosidase et le méthylglucoside, et par conséquent entre le glucosidose et les deux produits de réaction, nous devons faire subir une altération à cette équation. La formule (V) a été perfectionnée en se basant sur les expériences de Bourquelot (13), et de Willstätter, Kuhn et Sobotka (14). Un calcul approximatif a donné, pour l'affinité, entre β-glucosidase et méthylglucoside, la constante $K_M = 3,3$ au lieu de 4, fournie par les expériences de Bourquelot.

La théorie originale de Michaëlis et ses modifications (7) présupposent une proportionnalité entre la concentration des molécules enzyme-substrat et la vitesse de réaction.

Une manière plus précise de formuler la même hypothèse consiste à dire que la vitesse de réaction de cette espèce de molécules est très grande par comparaison avec la vitesse de réaction des molécules libres du substrat (non combinées avec l'enzyme ou un autre catalyseur).

D'autre part, nous devons signaler que ces molécules enzyme-substrat ne peuvent être considérées comme actives, en ce sens qu'elles réagiraient directement avec les molécules d'eau d'hydrolyse ou, d'un point de vue cinétique, que chaque rencontre d'une telle molécule avec une molécule d'eau conduirait fatalement à une réaction.

Évidemment, il est d'un grand intérêt d'apprendre à connaître la vitesse de réaction de ces « molécules actives ». Comme nous connaissons dans quelques cas la constante d'affinité du composé enzyme-substrat, nous pourrions calculer sa concentration dans des solutions contenant des quantités connues de substrat et d'enzyme, si nous connaissions le nombre de molécules correspondant à un certain poids d'enzyme.

Pour la plupart des enzymes, nous ne possédons pas encore les données fondamentales pour faire un tel calcul; pour la saccharase où les méthodes de purification fournissent des résultats remarquables, nous connaissons une méthode qui semble pouvoir

conduire à un calcul préliminaire de l'équivalent-gramme de cet enzyme.

Nous savons que la saccharase peut être rendue inactive ou être empoisonnée par des sels de métaux lourds, $NO^3 Ag$, par exemple; cet effet d'empoisonnement est réversible dans certaines conditions et les composants Ag — enzyme se combinent en proportions stoechiométriques (15). Si nous parvenons à exclure de la solution d'enzyme les impuretés capables de se combiner au sel d'argent ajouté, la quantié d'argent mesurée électrométriquement, qui cesse d'être ionisée dans la solution d'enzyme et l'effet d'empoisonnement de cette quantité d'argent mesurée cinétiquement (corrigée à cause des impuretés se combinant avec l'argent), peuvent servir au calcul de cet équivalent-gramme de la saccharase (10 000).

Pour une solution de saccharase d'une vitesse de réaction donnée, on a calculé une concentration de 10^{-8} (16). D'après les résultats obtenus au cours des deux dernières années, nous considérons une concentration encore plus faible comme plus probable. Nous pouvons appeler cette espèce de molécules « molécules réagissantes de premier ordre ».

Il y a quelques années, je me suis demandé s'il existe une relation quelconque entre ces molécules actives et les molécules qui produisent l'inversion catalytique non enzymatique du sucre de canne (16) Dans une série de recherches antérieures, j'étais arrivé au résultat que les molécules réagissant dans les réactions chimiques, spécialement dans l'hydrolyse catalytique, sont des ions formés par la combinaison du substrat avec le catalyseur (17). Cela signifie, dans le cas de l'inversion du sucre de canne, que la base faible (sucre de canne) forme un sel fortement hydrolysé avec l'acide catalyseur (HCl par exemple) et que l'inversion est produite par les ions sucre de canne.

La concentration de ces ions pourrait être calculée si nous connaissions la constante de dissociation alcaline du sucre de canne. Actuellement, une mesure expérimentale directe d'une constante de dissociation si petite n'est pas possible et il fut donc nécessaire de faire usage d'une valeur trouvée par extrapolation à partir de régularités résultant de la constitution chimique du corps envisagé.

Nous ne pouvons espérer évidemment atteindre par une telle

extrapolation qu'un résultat approximatif concernant l'ordre de grandeur de la constante de dissociation basique, et nous trouvons pour K_b une valeur intermédiaire entre 10^{-19} et 10^{-18}; à partir de ces données, la concentration des ions de sucre de canne dans les solutions connues d'un acide fort peut être calculée.

Pour une vitesse de réaction correspondant à celle que nous avons examinée au point de vue enzymatique ($k = 1,5.10^{-4}$), nous trouvons pour la concentration des ions du sucre de canne la valeur 10^{-7}.

La question se pose alors de savoir si les molécules actives saccharase-sucre de canne correspondent aux ions réagissants de sucre de canne, calculés à partir de la constante de dissociation alcaline, par la méthode que nous venons de décrire. Concernant ces ions, nous avons signalé qu'ils ne peuvent être considérés comme l'espèce de molécules réagissant directement avec l'eau; nous les appelons : « Ions réagissants du premier ordre » et les représenterons par Ri, leur concentration par ri. M. le Dr Rudberg et moi avons consacré une série d'expériences à la solution du problème : la vitesse spécifique de ces ions $\frac{k}{ri} = rq$, calculée à partir de différentes réactions, est-elle la même ? Bien que nos recherches ne soient pas encore terminées, nous pouvons affirmer que $\frac{k}{ri} = rq$ n'est pas le même dans toutes les hydrolyses catalytiques.

En comparant les molécules actives de l'inversion enzymatique avec les ions réagissant dans la catalyse du sucre de canne par des acides forts, nous devons nous rappeler que, conformément à une hypothèse émise par Michaelis et Rothstein (19), ce n'est pas toute la quantité saccharase-substrat qui réagit, mais seulement les ions, la combinaison saccharase-sucre de canne étant considérée comme électrolyte amphotère.

Déjà dans l'état présent des recherches, un résultat plein d'intérêt est de pouvoir définir comme suit la différence essentielle entre l'hydrolyse du sucre de canne par HCl et par la saccharase :

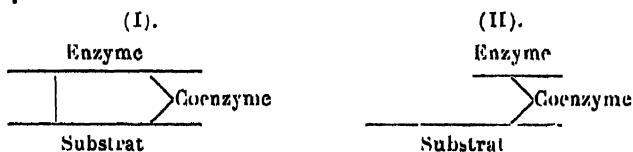
Dans la réaction enzymatique, le nombre de molécules réagissantes de premier ordre est obtenu par une faible concentration du catalyseur combiné au substrat avec une grande affinité; dans la catalyse non enzymatique, au contraire, le catalyseur est pré-

sent en concentration beaucoup plus élevée, mais est combiné au substrat par une affinité beaucoup inférieure.

Concernant les ions réagissants du second ordre, nous n'avons aucune idée de leur nature, aucune méthode pour calculer leur concentration. On doit remarquer que des ions de cette espèce qui subissent directement la réaction ne peuvent être soumis au calcul à l'aide des lois de la statique chimique, parce que l'équilibre n'est jamais atteint, cette espèce d'ions subissant une décomposition instantanée.

Dans ce rapport sur les progrès récents de la dynamique des enzymes, je ne puis manquer de signaler les importants résultats de Willstätter et Kuhn (20) sur la spécificité des enzymes. En comparant des échantillons d'enzymes de différentes origines, on avait supposé que différents quotients de la vitesse de réaction, obtenus avec différents substrats, indiquent qu'il existe un enzyme spécifique pour chaque substrat (21). Kuhn a montré cependant que cette conclusion n'est pas valable en général, mais seulement si, dans tous les cas comparés entre eux, les molécules enzyme-substrat sont présentes à la même concentration, par conséquent, si les substrats comparés entre eux ont la même affinité pour l'enzyme, ou si tout l'enzyme présent dans la solution est combiné au substrat qui s'y trouve en grand excès. Un exposé complet de la méthode de calcul de Kuhn nous conduirait trop loin. Je me contenterai de signaler comme exemple que, d'après ces calculs, il n'est pas du tout nécessaire de supposer l'existence d'un enzyme raffinase différent de la saccharase.

La spécificité des enzymes doit être regardée comme l'un des problèmes les plus importants de la théorie chimique des enzymes. L'étude des régularités constitutionnelles et stéréochimiques nous donne l'espoir d'atteindre à la connaissance des constituants spécifiques des enzymes. La difficulté consiste en ce que, dans beaucoup de cas, les différences de préparations enzymatiques ne sont pas liées à la partie essentielle de l'enzyme, mais sont causées par l'adhérence de substances inactives ou impuretés qui suivent l'enzyme depuis son origine dans les organes ou organismes ; la spécificité biologique n'est, par conséquent, pas toujours causée par le caractère chimique de l'enzyme, mais peut dépendre de son état de pureté.

En terminant ce rapport court et très incomplet, sur les progrès modernes de l'étude de la dynamique des enzymes, je puis ajouter qu'un des résultats les plus nets des recherches de ces vingt dernières années est le rôle très important joué par les coenzymes, par les accélérateurs et par les corps inhibiteurs (paralysants). Outre les accélérateurs généraux, acides et bases, dont l'action est déjà bien connue, grâce aux excellentes méthodes de Sörensen, de Michaelis et de Clark, ces catalyseurs comprennent des composés plus spécifiques, tels que le coenzyme de la fermentation alcoolique (cozymase), découvert par Harden (22), et l'entérokinase découvert par Schepowalnikow (23), dans le laboratoire de Pavlow et étudié récemment par Waldschmidt-Leitz (24). Ces deux accélérateurs semblent se combiner avec l'enzyme en proportion stœchiométrique et en mettant en jeu une affinité considérable. On ne sait si les accélérateurs de ce type causent la combinaison de l'enzyme avec le substrat suivant les schémas (I) ou (II) :

Références.

1. E.-F. Armstrong, *Proc. Roy. Soc.*, B, t. 73, 1904, p. 516.
2. V. Henri, *Thèse*, Paris, 1903; *Comptes rendus*, t. 115, 1902, p. 916.
3. Michaelis et Menten, *Biochem. Zeitschr.*, t. 49, 1913, p. 333.
4. Euler et Laurin, *Zeitschr. f. physiol. Chemie*, t. 110, 1920, p. 55.
5. Kuhn, *Zeitschr. physiol. Chem.*, t. 125, 1922-1923, p. 28.
6. Josephson, *Zeitschr. physiol. Chem.*, t. 134, p. 50, et t. 136, p. 62, 1924.
7. Josephson et Myrback, *Zeitschr. physiol. Chem.*, t. 134, 1924, p. 39.
8. Kuhn, *Zeitschr physiol. Chem.*, t. 127, 1923, p. 234.
9. Barendrecht, *Zeitschr. f physik. Chem.*, t. 49, 1904, p. 456.
10. Kuhn, *Zeitschr. f. physiol Chem.*, t. 129, 1923, p 57.
11. Euler, *Svenska Vet. Akad. Arkiv. f. Kemi*, t 9, 1924, n° 13.
12. Euler et Josephson, *Svenska V et. Akad. Arkiv f. Kemi*, t. 9, 1924, n° 7.
13. Bourquelot, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (7), t. 10, 1914, p. 361.
14. Willstatter, Kuhn et Sobotka, *Zeitschr. physiol. Chem.*, t. 129, 1923, p. 33.
15. Euler et Svanberg, *Fermentforsch.* t. 3, 1920, p. 330 — Euler et Myrback, *Zeitschr. physiol. Chem.*, t. 121, 1922, p. 177. — Myrbäck, *Svenska Vet. Akad. Arkiv. f. Kemi*, t. 8, 1923, n° 29.

16. EULER, *Ber. d. d. chem. Gesell*, t. 55, 1922, p. 3583.

17. EULER, *Zeitsch. f physik. Chem*, t 36, 1901, p. 681.

18. EULER et RUDBERG, *Zeitschr. f. anorg. Chem*, t. 127, 1923, p. 244; *Zeitsch. f. Physik.*, t. 16, 1923, p 54, *Svenska Vet Akad Arkiv. f. Kemi*, t. 8, 1923, n° 28

19. MICHAELIS et ROTHSTEIN *Biochem. Zeitschr*, t. 110, 1920, p. 217

20. WILLSTÄTTER et KUHN, *Zeitschr. physiol. Chem.*, t 125, 1923, p. 1.

21. WILLSTÄTTER et STEIBELT, *Zeitschr. physiol. Chem*, t. 115, 1921, p. 199. — WILLSTATTER et OPPENHEIMER, *Zeitschr. physiol. Chem.*, t. 121, 1922, p. 183.

22. HARDEN et W.-J YOUNG, *Proc. Roy. Soc*, B, t. 78, 1906, p. 369. — EULER et MYRBÄCK, *Zeitschr. physiol Chem.*, t 139, 1924, p 281.

23. SCHEPOWALNIKOW, *Inaug. Diss. Saint-Pétersbourg*, 1899.

24. WALDSCHMIDT-LEITZ, *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. 132, 1924, p. 181.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. H. VON EULER.

M. Lowry. — La conception de la mutarotation suivant M. von Euler, comme celle présentée hier par M. Moureu pour l'autoxydation, présente à mon avis cet avantage de faire agir chaque groupe de catalyseurs en vertu de sa fonction chimique caractéristique; les acides agissant comme acides, les bases comme bases, les réducteurs et les oxydants agissant pour réduire ou oxyder la substance catalysée.

Nous avons dépassé, je pense, le stade où nous pouvions employer le terme « catalyse » comme un simple voile pour masquer notre ignorance du mécanisme des réactions accélérées par les catalyseurs, et le premier pas à faire pour élucider ce mécanisme est d'assigner à chaque agent son propre mode d'action normal.

J'ai déjà établi personnellement en 1903, à l'aide de méthodes plutôt approximatives, le fait que la mutarotation du glucose dans l'eau ne peut être arrêtée en essayant de neutraliser une impureté acide ou alcaline dont on soupçonne l'existence dans le milieu considéré.

Les expériences de M. Hudson et celles de M. Von Euler viennent maintenant nous confirmer ce résultat sous une forme quantitativement exacte. La symétrie complète de la courbe de vitesse de mutarotation du glucose pour diverses valeurs de la fonction PH qu'à trouvée M. von Euler est très frappante, de même que sa concordance avec les données expérimentales pour l'α et le β-glucose.

Au lieu de considérer le sucre comme fonctionnant exclusivement comme un acide le long d'une des branches de la courbe et comme une base le long de l'autre branche, il est possible de supposer que le sucre agit toujours des deux façons à la fois et que le minimum de la courbe correspond à l'addition de ces deux effets. On aurait ainsi deux courbes, l'une pour l'influence du radical acide, l'autre pour celle du radical alcalin du sucre qui

s'abaisseraient toutes deux asymptotiquement vers l'axe de vitesse nulle, tout à fait comme dans le cas de la courbe donnée par M. von Euler pour hydrolyse du sucre de canne.

M. VON EULER. — En réponse à M. Lowry, je dois faire remarquer que je suis en parfait accord avec lui quand il attribue le minimum de la courbe de mutarotation à l'action des ions amphotères.

M. JOB. — Comment M. von Euler envisage-t-il la nature de la liaison entre le sucre et l'enzyme ?

M. VON EULER. — Nous avons comparé les affinités du saccharase pour le sucre de canne avec les affinités entre corps connus, entre l'aniline et l'aldéhyde benzoïque par exemple. Il y a cependant toujours la difficulté que ces analogies ne montrent pas la spécificité.

Des deux affinités entre le saccharase et le sucre de canne, l'affinité entre l'enzyme et le fructose est absolument spécifique, l'autre affinité a une spécificité beaucoup moins distincte, il s'agit donc en ce dernier cas d'une liaison entre l'enzyme et un groupement atomique qui est commun à plusieurs types d'alcools.

TABLE DES MATIÈRES.

75525 Paris. — Imp. Gauthier-Villars et Cie, quai des Grands-Augustins, 55.

Institut Solvay, 2^e Conseil.

FORCRAND (**R. de**), Correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Montpellier. — **Cours de Chimie** *à l'usage des étudiants du P. C. N.* et *S. P. C. N.*, 2e édit. Deux volumes in-8 (23-14) se vendant séparément :

Tome I : *Généralités. Chimie minérale.* Volume de VIII-438 pages, avec 26 figures ; 1918 .... 28 fr.

Tome II : *Chimie organique. Chimie analytique.* Volume de IV-528 pages, avec 34 figures ; 1919 .... 36 fr.

FREUNDLER (**P.**), Docteur ès Sciences, Chef des Travaux pratiques à la Faculté des Sciences de Paris. — **La Stéréochimie.** In-8 (26-13) de 98 pages et 87 figures, cartonné (*C. S.*) ; 1899 .... 4 fr.

GAUDIN (**M.-A.**), Calculateur du Bureau des Longitudes, Lauréat de l'Académie des Sciences. **L'Architecture du monde des atomes, dévoilant la construction des composés chimiques et leur cristallogénie.** In-18 (19-12) avec 100 figures ; 1873 .... 10 fr.

GAUTIER (**Henri**) et **CHARPY** (**Georges**), anciens Élèves de l'École Polytechnique, Docteurs ès Sciences. — **Leçons de Chimie**, *à l'usage des élèves de Mathématiques spéciales.* 7e édition, revue et corrigée par Georges Charpy, Membre de l'Institut. In-8 (25-16) de VIII-564 pages, avec 97 figures ; 1923. Broché .... 25 fr. 50

GIBBS (**J.-W.**), Professeur au Collège Yale, à Newhaven. — **Équilibre des Systèmes chimiques**, traduit par Henry Le Chatelier, Ingénieur en Chef des Mines, Professeur au Collège de France. In-8 (23-14) de 212 pages, avec 10 figures, cartonné à l'anglaise (*B. S.*) ; 1899 .. 10 fr.

GUICHARD (**Marcel**), Professeur à la Faculté des Sciences. — **Conférences de Chimie minérale** *faites à la Sorbonne.* — **Métaux.** 3e édition entièrement refondue. In-8° (25-16) de XXIX-350 pages, avec 105 figures, 1924 .... 30 fr.

HALLER (**Albin**), Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Rapporteur de la classe 87 à l'Exposition universelle de 1900. — **Les industries chimiques et pharmaceutiques.** 2 volumes in-8 (25-16), avec 108 figures ; 1903, se vendant ensemble .... 40 fr.

HANTZSCH, Professeur de Chimie à l'Université de Wurzbourg. — **Précis de Stéréochimie.** Traduction française publiée par Ph.-A. Guye, Professeur de Chimie à l'Université de Genève, et M. Gautier, Privat-Docent de Chimie à l'Université de Genève, avec une Note additionnelle de A. Werner, Professeur de Chimie à l'Université de Zurich. Grand in-8 (25-16) de 223 pages, avec 21 figures, broché ; 1896. .... 16 fr.

HAUY. — **Tableau comparatif des résultats de la Cristallographie et de l'Analyse chimique, relativement à la classification des minéraux.** In-8 (23-14) .... 10 fr.

HOLLARD (**A.**). — **La théorie des Ions et l'Électrolyse.** 2e édit. entièrement refondue. 1 vol. in-8 (23-14) de VII-220 pages, avec 17 figures, cartonné à l'anglaise ; 1912 (*B. S.*) .... 10 fr.

HONORÉ (**F.**), de l'*Illustration.* — **Le Radium.** Un volume in-8 (23-14) de 145 pages, avec photogravures et planches ; 1926 .... 18 fr.

KLING (André), Docteur ès Sciences, Directeur du Laboratoire municipal de Paris. — **Les progrès de la Chimie en 1918.** Traduction française autorisée des *Annual Reports on the Progress of Chemistry for* 1918. In-8 carré (22-14) de xiv-322 pages.................. 30 fr.

— **Les progrès de la Chimie en 1919.** Traduction française autorisée des *Annual Reports on the Progress of Chemistry for* 1919. In-8 carré (22-14) de viii-329 pages.................................. 40 fr.

— **Les progrès de la Chimie en 1920.** Traduction française autorisée des *Annual Reports on the Progress of Chemistry for* 1920. In-8 carré (22-14) de v-368 pages.................................. 40 fr.

KOLTHOFF (I. M.), Conservateur au Laboratoire pharmaceutique de l'Université d'Utrecht. — **La Détermination colorimetrique de la concentration des Ions hydrogène.** (*L'Emploi des Indicateurs colorés.*) Traduit de la 3e édition allemande, avec l'autorisation de l'Auteur, par Edmond VELLINGER. Vol. in-8 de 250 pages, avec tableau; 1926. 50 fr.

KOPACZEWSKI (W.), Docteur en Médecine, Docteur ès Sciences, Professeur à l'Institut des Hautes Etudes de Belgique. — **Introduction à l'étude des Colloïdes. Etat colloïdal et ses applications.** Un vol. in-16 (18,5 × 12) de 220 pages, avec 36 figures dans le texte et 2 portraits hors texte; 1926.................................. 16 fr.

LANGEVIN (P.) et **DE BROGLIE (M.)**. — **La Théorie du Rayonnement et les Quanta.** *Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles du* 30 *octobre au* 3 *novembre* 1911, sous les auspices de E SOLVAY. In-8 (25-16) de vi-461 pages, avec 21 figures; 1912.. .. 30 fr.

LE CHATELIER (H.), Ingénieur en chef au corps des Mines, Professeur de Chimie minérale au Collège de France, et **BOUDOUARD (O.)**, Préparateur au Collège de France. — **Mesure des températures élevées.** In-8 (23-14) de 220 pages, avec 52 figures, cartonné à l'anglaise (*B. S.*); 1900.................................. 10 fr.

LENOBLE (E.), Professeur de Chimie à l'Université libre de Lille. — **La Théorie atomique et la Théorie dualistique.** *Transformation des formules. Différences essentielles entre les deux Théories* In-18 (19-12); 1896.................................. 4 fr.

LORENZ (Richard), Professeur à l'Ecole Polytechnique fédérale de Zurich, Directeur des Laboratoires d'Électrochimie et de Chimie physique — **Traité pratique d'Electrochimie**, refondu d'après l'édition allemande, par GEORGES HOSTELET. In-8 (23-14) de vi-320 pages, avec 77 figures; 1905.................................. 18 fr.

MILLER (W. v.) et **KILIANI (H.)**. — **Traité de Chimie analytique**, revu par H KILIANI, Docteur, Professeur à l'Université de Freiburg im B. — Première édition française traduite avec l'autorisation de l'auteur sur la 5e édition allemande, par *H. Defoin* et *E. von Winiwarter*. Docteurs ès sciences, assistants à l'Université de Liége. In-8 (22-14) de xiv-661 p., avec 96 figures et un tableau d'analyse spectrale. 1906, cartonné 40 fr.

MONOD (Édouard-Gabriel). — **Stéréochimie.** Exposé des théories de LE BEL et VAN'T HOFF complétées par les travaux de MM. FISCHER, BÆYER, GUYE et FRIEDEL; avec une Préface de M. FRIEDEL. In-8 (23-14) avec nombreuses figures; 1895.................................. 10 fr.

OSTWALD (Prof. Dr W.), Professeur à l'Université de Leipzig. — **Éléments de Chimie inorganique.** Ouvrage traduit de l'allemand par L. LAZARD. 2e édition française, d'après la 3e édition allemande, 2 volumes in-8 (25-16).

Ire PARTIE : *Métalloïdes.* Vol. de XIV-604 p., avec 112 fig.; 1913 40 fr.

IIe PARTIE : *Métaux.* Volume de IV-472 pages, avec 19 fig.; 1913 30 fr.

OSTWALD (Wo), Professeur à l'Université de Leipzig. — **Manipulations de Chimie Colloïdale,** en collaboration avec P. WOLSKI et A. KUHN. Traduit de la 4e édition allemande avec la permission de l'auteur, par Edmond VELLINGER, Professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg. Un volume in-8° carré (23-14) de 202 pages avec 21 figures; 1924. 10 fr.

ROCASOLANO (Antonio de Gregorio), Professeur à la Faculté des Sciences de Saragosse. — **Eléments de Chimie-Physique colloïdale** (*Collection Scientia*, n° 37). In-12 (19-16) de 92 pages, avec 8 figures; 1920 .... 6 fr. 50

SODDY (Frédérick), Membre de la Société royale, Maître de Conférences de Chimie physique et de Radioactivité à l'Université de Glascow. — **Chimie des éléments radioactifs.** Traduit de l'anglais par E. PHILIPPI, Licencié ès sciences. (BIBLIOTHÈQUE GÉNÉRALE DES SCIENCES.) In-8 (23-14) de IV-174 pages; cartonné; 1916 .... 10 fr.

SMITH (Edgar-F.), Professeur de Chimie à l'Université de Pensylvanie. — **Analyse électrochimique.** Traduction publiée avec l'autorisation de l'Auteur d'après la 2e édition américaine, revue et augmentée; suivie d'un *Index bibliographique* par M. JOSEPH ROSSET, Ingénieur civil des Mines. In-18 jésus avec 27 figures; 1900 .... 6 fr.

SMITS (Dr A.), Professeur de Chimie générale à l'Université d'Amsterdam. — **Théorie de l'Allotropie.** Première édition française, traduite par J. GILLIS, Docteur en sciences chimiques, Ex-Préparateur à l'Université d'Amsterdam. Un volume in-8 raisin (25 × 16) de 524 pages et 239 fig. dans le texte. Broché; 1923 .... 55 fr.

SPENCER (L.-J.). — **Données numériques de Cristallographie et de Minéralogie,** publiées sous le patronage et avec l'appui de Sociétés savantes, avec Préface de Sir Henry A. MIERS, D. S. c, F. R. S. Vice-Chancellor of the University of Manchester. (Extrait du TOME IV des *Tables Annuelles de Constantes*). In-4 (28-23) de x-65 pages; 1923.

Broché .... 15 fr. | Cartonné .... 25 fr.

TABLES ANNUELLES INTERNATIONALES de constantes et données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie, publiées sous le patronage de l'*Association internationale des Académies* par le COMITÉ INTERNATIONAL nommé par le VIIe Congrès de Chimie appliquée (Londres, 2 juin 1909), avec la collaboration de nombreux savants. [Commission permanente du Comité international; Professeurs : Bodenstein, G. Bruni, Ernest Cohen; Drs Ch. Marie, N. T. M. Wilsmore; Secrétaire général : Ch. Marie, Docteur ès Sciences.] In-4 (28-23).

Volume V : Années 1917-1918-1919-1920-1921-1922. *Première partie.* Un volume in-4 de XLI-804 pages; 1925.

Souscription au TOME V complet, 2 parties :

Brochées .... 250 fr. | Reliées .... 300 fr.

75525-26. — Paris, Imprimerie Gauthier-Villars et Cie, 55, quai des Grands-Augustins.